Anwendung der Theorie der Integralgleichungen auf die Elektronentheorie und die Theorie der verdünnten Gase.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Hans Bolza
aus Würzburg.

Göttingen 1913.

Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner).

Angenommen von der math.-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juli 1913.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Hilbert.

Meinen Eltern.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß im allgemeinen diejenigen Metalle, welche Wärme gut leiten, auch gute Elektrizitätsleiter sind. Diese Tatsache findet ihren Ausdruck in dem Wiedemann-Franzschen Gesetz. Letzteres besagt, daß der Quotient von Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit bei einer bestimmten Temperatur eine Konstante ist, ganz unabhängig von dem betreffenden Metall. Dieses Gesetz gilt freilich nur in engen Grenzen. Doch jedenfalls legte diese Beziehung die Hypothese nahe, daß Wärme und Elektrizität von den gleichen Partikeln transportiert wird, zumal man ja schon aus den elektrolytischen Vorgängen an die Vorstellung gewohnt war, elektrische Leitung durch Wanderung kleinster Teile zu erklären. Riecke und Drude haben zuerst eine Elektronentheorie der Metalle ausgearbeitet; dabei hatten sie die Vorstellung, daß kleinste Teile, welche sie Elektronen nannten, und alle von gleicher Beschaffenheit sein sollten, ungefähr mit gleicher Geschwindigkeit zwischen den Molekülen hindurchwanderten. Dabei wurde noch angenommen, daß die Metallmoleküle im Raum ruhten und die Temperatur wurde definiert als mittlere, kinetische Energie der Elektronen. Auf Grund dieser Annahmen kann man den Quotienten von Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit berechnen. In der Tat ergibt sich ein Zahlenwert, welcher mit den experimentellen Daten nicht schlecht übereinstimmt. Um nun die Abweichung vom Wiedemann-Franzschen Gesetz zu erklären, nahm Drude zwei Arten von freibeweglichen Elektronen an, von denen die eine eine positive Ladung, die andere eine negative tragen sollten; je nach dem Überschuß an positiven oder negativen Elektronen findet dann eine Abweichung vom Wiedemann-Franzschen Gesetz statt. H. A. Lorentz hat eine exaktere Theorie entwickelt, indem er annahm, daß die Elektronen nach dem Maxwellschen Geschwindigkeitsgesetz verteilt seien. Die gleiche Annahme benützt auch Gans in seiner Elektronentheorie. Herr Dr. Born hat nun den Vorschlag gemacht, die Methoden, welche Herr

Prof. Hilbert für die kinetische Gastheorie entwickelt hat, auf die Elektronentheorie anzuwenden. Sie hat sich auch bewährt, denn außer einer einheitlichen Ableitung der bisher bekannten Resultate, kommen auch einige neue hinzu. Im Laufe der Untersuchungen hat sich auch ergeben, daß man dieselbe Methode auch auf die Theorie der verdünnten Gase anwenden kann, wie ich bereits in einer vorläufigen Mitteilung gemeinsam mit Herrn Dr. Born und Herrn Professor von Kármán gezeigt haben. In der vorliegenden Arbeit soll nicht so sehr Gewicht auf neue Resultate gelegt werden, als auf eine einheitliche und übersichtliche Ableitung der auf den verschiedensten Wegen gefundenen Resultate. So soll insbesondere in der Elektronentheorie gezeigt werden, daß man das Maxwellsche Verteilungsgesetz der ersten Näherung nicht, wie bei H. A. Lorentz [1]) und Gans [2]), als eine neue, von den anderen unabhängige Annahme hinnehmen muß, sondern daß dasselbe eine Folge der Grundannahmen ist. Ferner, daß die Differentialgleichungen für den elektrischen Strom und den Wärmestrom ebenfalls Konsequenzen der Grundannahmen sind. Andererseits soll bei der Behandlung der Molekularströmung und des Temperaturstroms jede nicht mechanische Hypothese (wie die der diffusen Reflexion u. a.) vermieden werden. Es werden den Betrachtungen die molekulare Struktur der festen Körper und der atomistische Aufbau der Gase und der Elektrizität zugrunde gelegt. Nur bei der Aufstellung der Fundamentalgleichungen werden Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen angewendet. Akzeptiert man diese als richtig, so folgt mit Hülfe der Theorie der Integralgleichungen alles übrige streng logisch ohne jede weitere Hypothese.

I. Kapitel.

Aufstellung der Integralgleichung.

Unser mechanisches Modell ist folgendes: Elastische Kugeln vom Durchmesser σ^* sind starr miteinander verbunden; sie können gitterförmig oder auch ohne jede Gesetzmäßigkeit angeordnet sein, ihre Anzahl pro Volumeneinheit sei N^*. In den Zwischenräumen bewegen sich ebenfalls elastische Kugeln vom Durchmesser σ und der Masse m unter dem Einfluß äußerer Kräfte (X, Y, Z). Ihre individuellen Geschwindigkeiten haben die Komponenten ξ, η, ζ.

1) H. A. Lorentz, The Theory of Elektrons. Leipzig 1909, Teubner.

2) Gans, Annal. d. Phys., Bd. XX.

Es sei ferner das Raumelement

$$dx\,dy\,dz = do.$$

Das Geschwindigkeitselement

$$d\xi\,d\eta\,d\zeta = d\omega.$$

Die Anzahl der beweglichen Kugeln, deren Raumkoordinaten zwischen

$$\begin{array}{lcl} x & \text{und} & x + dx \\ y & „ & y + dy \\ z & „ & z + dz \end{array}$$

und deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen

$$\begin{array}{lcl} \xi & \text{und} & \xi + d\xi \\ \eta & „ & \eta + d\eta \\ \zeta & „ & \zeta + d\zeta \end{array}$$

liegen, sei

$$F(\xi, \eta, \zeta, x, y, z)\,d\omega\,do.$$

Wir betrachten nun den stationären Zustand. Die Zahl dieser in $d\omega\,do$ liegenden Kugeln wird sich innerhalb einer kleinen Zeit ändern und zwar:

1) infolge der Strömung,
2) infolge der äußeren Kräfte,
3) infolge der Zusammenstöße der beweglichen Kugeln untereinander,
4) infolge der Zusammenstöße mit den festen Kugeln.

Sehen wir zunächst von den Zusammenstößen ab, so nehmen ihre Geschwindigkeiten in einer kleinen Zeit dt um die Größen

$$\frac{X}{m}dt, \quad \frac{Y}{m}dt, \quad \frac{Z}{m}dt$$

zu, ihre Raumkoordinaten um

$$\xi\,dt, \quad \eta\,dt, \quad \zeta\,dt.$$

Würden keine Zusammenstöße stattfinden, so würden die Raumkoordinaten aller Moleküle nach der Zeit dt zwischen

$$\begin{array}{lcl} x + \xi\,dt & \text{und} & x + \xi\,dt + dx \\ y + \eta\,dt & „ & y + \eta\,dt + dy \\ z + \zeta\,dt & „ & z + \zeta\,dt + dz \end{array}$$

liegen und ihre Geschwindigkeitskomponenten zwischen

$$\begin{array}{lcl} \xi + \frac{X}{m} dt & \text{und} & \xi + \frac{X}{m} dt + d\xi \\ \eta + \frac{Y}{m} dt & \text{„} & \eta + \frac{Y}{m} dt + d\eta \\ \zeta + \frac{Z}{m} dt & \text{„} & \zeta + \frac{Z}{m} dt + d\zeta, \end{array}$$

sodaß man die Anzahl der in $do\, d\omega$ liegenden Kugeln auch schreiben könnte:

$$F\left(\xi + \frac{X}{m} dt;\ \eta + \frac{Y}{m} dt;\ \zeta + \frac{Z}{m} dt;\ x + \xi\, dt;\ y + \eta\, dt;\ z + \zeta\, dt\right) d\omega\, do.$$

Infolge der Zusammenstöße aber wird die Zahl geändert und zwar vermehrt um diejenigen Kugeln, welche durch Zusammenstoß in $do\, d\omega$ hineinfliegen, vermindert um diejenigen, welche durch Zusammenstoß aus $do\, d\omega$ herausfliegen. Bezeichnet man die Anzahl der Kugeln, welche durch Zusammenstoß mit den übrigen beweglichen Kugeln in $do\, d\omega$ hineinfliegen, mit b, diejenigen, welche durch Zusammenstoß mit den festen Kugeln in $do\, d\omega$ hineinfliegen mit $\overline{b}$ und entsprechend die herausfliegenden mit a und $\overline{a}$, so ist

$$\begin{aligned} F(\xi, \eta, \zeta, x, y, z)\, do\, d\omega + (b - a)\, do\, d\omega\, dt + (\overline{b} - \overline{a})\, do\, d\omega\, dt \\ = F\left(\xi + \frac{X}{m} dt;\ \ldots\right) do\, d\omega \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} &(b - a) + (\overline{b} - \overline{a}) \\ (1) \qquad &= \frac{\partial F}{\partial \xi} \frac{X}{m} + \frac{\partial F}{\partial \eta} \frac{Y}{m} + \frac{\partial F}{\partial \zeta} \frac{Z}{m} + \frac{\partial F}{\partial x} \xi + \frac{\partial F}{\partial y} \eta + \frac{\partial F}{\partial z} \zeta. \end{aligned}$$

Wir wollen nun die linke Seite der Gleichung auf Grund des Stoßzahlansatzes nach der Maxwell-Boltzmannschen Methode berechnen. Dabei schließen wir uns der Darstellung von Prof. Hilbert (in seiner Vorlesung über kinetische Gastheorie) an.

a) Zusammenstöße der beweglichen Kugeln untereinander: Berechnung von a: In einem Raumelement do seien F zunächst ruhende Kugeln vorhanden. Außerdem sollen n andere von gleicher Größe über do gleichmäßig verteilte Kugeln mit der konstanten Geschwindigkeit ξ_1, η_1, ζ_1 durch do hindurchfliegen. Zu berechnen ist die Anzahl der Zusammenstöße, welche während einer kleinen Zeit dt erfolgen. Hierzu konstruieren wir mit dem Durchmesser einer Kugel als Radius um den Mittelpunkt derselben eine Kugel und errichten über einem Oberflächenelement, welches mit dk bezeichnet und dessen Richtungskosinusse mit l, m, n bezeichnet werden sollen,

einen Zylinder. Die Achse des Zylinders sei parallel zu einer bestimmten Geschwindigkeit ξ_1, η_1, ζ_1 der durch do hindurchfliegenden Kugeln und von der Länge rdt, wobei $r = \sqrt{\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2}$. Wir nehmen nun an, daß alle Kugeln, welche in der Zeit dt in diesen Zylinder zu liegen kommen, einen Zusammenstoß mit der ruhenden Kugel erleiden werden. Wir nehmen ferner an, daß diese Zahl proportional dem Volumen des Elementarzylinders ist. So erhält man für die Zusammenstöße an einem Oberflächenelement einer ruhenden Kugel

$$\sigma^2 \, dk \, r dt \cos \alpha \, . \, n,$$

für die Zusammenstöße der Moleküle von allen möglichen Geschwindigkeiten ξ_1, η_1, ζ_1 an einem Oberflächenelement

$$\sigma^2 \, dk \, r dt \int_{-\infty}^{+\infty} r \cos \alpha \, . \, F(\xi_1, \eta_1, \zeta_1) \, d\omega_1;$$

infolgedessen für alle Zusammenstöße an der ganzen Oberfläche dieser einen Kugel

$$\sigma^2 \, dt \int \int_{-\infty}^{+\infty} r \cos \alpha \, . \, F_1 \, d\omega_1 \, dk$$

und für alle Zusammenstöße aller F Kugeln in do

$$a = \sigma^2 \iint F F_1 \, r \cos \alpha \, d\omega_1 \, dk.$$

Um b) zu finden, müssen wir in diesem Ausdruck für ξ, η, ζ diejenigen Werte einsetzen, welche nach dem Stoß in einem bestimmten Geschwindigkeitsbereich $d\omega$ liegen. Hierzu ist die Kenntnis der Stoßformeln nötig. Sind ξ, η, ζ die Geschwindigkeiten einer beweglichen Kugel vor dem Stoß, so findet man mit Hülfe des Schwerpunkts und des Energiesatzes für die Geschwindigkeit ξ', η', ζ' nach dem Zusammenstoß mit einer anderen beweglichen Kugel

$$\left.\begin{aligned} \xi' &= \xi + lW \\ \eta' &= \eta + mW \\ \zeta' &= \zeta + nW \end{aligned}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{aligned} \xi_1' &= \xi_1 - lW \\ \eta_1' &= \eta_1 - mW \\ \zeta_1' &= \zeta_1 - nW \end{aligned}\right\}, \tag{2}$$

wobei zur Abkürzung

$$W = l(\xi_1 - \xi) + m(\eta_1 - \eta) + n(\zeta_1 - \zeta)$$

und l, m, n die Richtungskosinusse der Zentrilinie im Augenblicke des Zusammenstoßes bedeuten.

So lautet schließlich

$$b - a = \frac{\sigma^2}{2} \iint W \cdot \{F' F_1' - F F_1\} \, d\omega_1 \, dk. \tag{3}$$

b) Zusammenstöße der beweglichen Kugeln mit den festen Kugeln:

In einem Raumelement do befinden sich $F d\omega$ Kugeln, deren Geschwindigkeiten zwischen

$$\left.\begin{array}{lll} \xi & \text{und} & \xi + d\xi \\ \eta & „ & \eta + d\eta \\ \zeta & „ & \zeta + d\zeta \end{array}\right\}$$

liegen; während diese Kugeln durch das Raumelement do hindurchfliegen, werden sie mit den festen Kugeln zusammenstoßen. Die Anzahl dieser Zusammenstöße soll berechnet werden. Da es bei dem Zusammenstoß nur auf die Relativgeschwindigkeit ankommt, kann man zur bequemeren Abzählung auch annehmen, daß alle $F d\omega$ Kugeln ruhen und die in dem mechanischen Modell als ruhend angenommenen N^* Kugeln sich mit Geschwindigkeiten, welche zwischen

$$\left.\begin{array}{lll} \xi & \text{und} & \xi + d\xi \\ \eta & „ & \eta + d\eta \\ \zeta & „ & \zeta + d\zeta \end{array}\right\}$$

liegen, bewegen. Ganz analog dem ersten Fall konstruiere man sich mit $\frac{\sigma + \sigma^*}{2}$ als Radius eine Kugel um den Mittelpunkt einer jetzt ruhenden Kugel, errichte über einem Oberflächenelement dieser Kugel, welches mit dk und dessen Richtungskosinusse mit l, m, n bezeichnet werden sollen, einen Zylinder, sodaß die Zylinderachse parallel zur Geschwindigkeit ξ, η, ζ und von der Länge $r\,dt$ ist, wobei $r = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$. Alle Kugeln, welche in der Zeit dt in diesen Zylinder zu liegen kommen, werden einen Zusammenstoß erleiden. Wir nehmen wieder an, daß diese Zahl proportional dem Volumen des Elementarzylinders sein soll. So erhält man zunächst für die Zahl der Zusammenstöße an einem Oberflächenelement

$$\left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 dk\, r\, dt \cos\alpha \,.\, N^*.$$

Da wir nun Kugeln von einer einzigen gegebenen Geschwindigkeit betrachten, so ist klar, daß nur die Zylinder in Betracht kommen, deren Achse parallel zu eben dieser Geschwindigkeit ist und welche über der durch die Geschwindigkeit ausgezeichneten Halbkugel errichtet werden können. Somit wird die Zahl der Zusammenstöße einer Kugel von einer ganz bestimmten Geschwindigkeit im Verlaufe einer kleinen Zeit dt

$$N^* \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \cdot r\, dt \int\limits_{\text{Halbkugel}} dk \cos \alpha,$$

infolgedessen die Anzahl der Zusammenstöße für alle Kugeln in do

$$do\,.\,N^* \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 r\, dt\, F\, d\omega \int\limits_{\text{Halbkugel}} r \cos \alpha\, dk.$$

Machen wir wieder die Annahme, daß bei jedem Zusammenstoß die Kugel aus dem betreffenden Geschwindigkeitsbereich herausfliegt, so ist

$$\bar{a}\, do\, d\omega = do\, d\omega\,.\,N^* \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \int\limits_{\text{Halbkugel}} F r \cos a\, dk$$

oder

$$\bar{a}\, do\, d\omega = do\, d\omega\,.\,N^* \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \int\limits_{\text{Halbkugel}} F V dk$$

wobei

$$V = l\xi + m\eta + n\zeta.$$

Ganz ebenso finden wir

$$\bar{b}\, do\, d\omega = do\, d\bar{\omega}\, N^* \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \cdot \int\limits_{\text{Halbkugel}} \bar{V} \bar{F} dk.$$

Darin muß man bei allen überstrichenen Größen diejenigen Werte von ξ, η, ζ einsetzen, welche nach dem Zusammenstoß einem bestimmten Geschwindigkeitsbereich angehören. Hierzu ist die Kenntnis der Stoßformeln nötig. Sind ξ, η, ζ die Geschwindigkeiten einer beweglichen Kugel vor dem Stoß, so findet man mit Hülfe des Schwerpunkts- und Energiesatzes für die Geschwindigkeiten $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ nach dem Zusammenstoß mit einer festen Kugel

$$\text{(4)} \qquad \left.\begin{aligned} \bar{\xi} &= \xi - 2lV \\ \bar{r} &= \eta - 2mV \\ \bar{\zeta} &= \zeta - 2nV \end{aligned}\right\}.$$

wobei wieder zur Abkürzung

$$V = l\xi + m\eta + n\zeta$$

und l, m, n die Richtungskosinusse der Zentrilinie im Augenblick des Zusammenstoßes bedeutet. Nun ist $\bar{V} = -V$. Da außerdem die Funktionaldeterminante $\frac{\partial(\bar{\xi}, \bar{r}, \bar{\zeta})}{\partial(\xi, \eta, \zeta)} = -1$, also $d\bar{\omega} = -d\omega$, so ergibt sich für

$$\bar{b}\, do\, d\omega = do\, d\omega\,.\,N^* \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right) \int\limits_{\text{Halbkugel}} V \bar{F} dk,$$

somit ist

$$(5)\qquad (\overline{b}-\overline{a})\,do\,d\omega = do\,d\omega\,.\,N^*\left(\frac{\sigma+\sigma^*}{2}\right)^2\int_{\text{Halbkugel}} V\{\overline{F}-F\}\,dk.$$

Stattdessen können wir wieder über die ganze Kugel integrieren, dafür aber nur den absoluten Wert von V nehmen und vor das Integral den Wert $\frac{1}{2}$ setzen. Setzt man die Werte von $(b-a)$ und $(\overline{b}-\overline{a})$ in Gleichung (1) ein, so erhält man die Fundamentalgleichung

$$(6)\qquad \begin{aligned} &\frac{\sigma^2}{2}\iint |W|\{F'F_1'-FF_1\}\,d\omega_1\,dk+\frac{1}{2}\cdot N^*\left(\frac{\sigma+\sigma^*}{2}\right)^2\int |V|\{\overline{F}-F\}\,dk \\ &= \frac{\partial F}{\partial \xi}\frac{X}{m}+\frac{\partial F}{\partial \eta}\frac{Y}{m}+\frac{\partial F}{\partial \zeta}\frac{Z}{m}+\frac{\partial F}{\partial x}\xi+\frac{\partial F}{\partial y}\eta+\frac{\partial F}{\partial z}\zeta. \end{aligned}$$

Dies ist eine nicht lineare Integralgleichung zur Bestimmung von F. Hilbert hat für die analoge Gleichung der kinetischen Gastheorie ein strenges Verfahren ausgebildet[1]), indem er die Lösung in der Form einer Reihe

$$(7)\qquad F = \frac{A}{\varkappa}+B+\varkappa\Gamma+\varkappa^2\Delta+\cdots$$

darstellte, wobei $\varkappa$ eine charakteristische Länge des Systemes von der Größenordnung der sogenannten mittleren freien Weglänge ist. Wir werden uns dem Hilbertschen Verfahren anschließen; welche Größe aber als Entwicklungsparameter zu wählen ist, hängt von den physikalischen Umständen ab. Für unseren Fall ist es geeignet,

$$\varkappa = \frac{1}{\pi N^*\left(\frac{\sigma+\sigma^*}{2}\right)^2}$$

zu setzen, dessen Nenner gleich derjenigen Fläche ist, welche die Gesamtheit der in der Volumeneinheit befindlichen festen Kugeln einer bewegten Kugel entgegenstellt; $\varkappa$ ist also von der Größenordnung des mittleren Weges, den die bewegte Kugel zurücklegen kann, ohne an eine feste Kugel anzustoßen.

Bevor wir jedoch die Reihenentwickelung in die Integralgleichung einsetzen, wollen wir noch das einfache Integral der linken Seite der Gl. (1) umformen[2]), also

---

1) Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der Integralgleichungen. Teubner 1909.

2) Diese Umformung ist von Dr. Born ausgeführt und erst durch sie wurde es möglich, die Integralgleichung zu behandeln, insbesondere die Eindeutigkeit der Lösung zu beweisen.

$$J = \tfrac{1}{2}\int |V| \left\{F(\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}) - F\right\} dk.$$

Dies Integral hatte die ursprüngliche Form

$$J = \int\limits_{\text{Halbkugel}} r \cos\alpha \left\{\bar{F} - F\right\} dk. \tag{8}$$

Dabei war über die Halbkugel zu integrieren. Das zweite Glied ist sehr einfach umzuformen, da weder F noch ξ, η, ζ von l, m, n abhängen. So ist zunächst

$$J_2 = rF \int\limits_{\text{Halbkugel}} \cos\alpha\, dk.$$

$\cos\alpha\, dk$ ist nichts anderes als die Projektion des Oberflächenelements der Kugel auf die zur jeweiligen Geschwindigkeit senkrechten Ebene, also ist für die Einheitskugel

$$\int\limits_{\text{Halbkugel}} \cos\alpha\, dk = \pi; \quad J_2 = Fr\pi.$$

Wir wollen nun noch das erste Glied umformen, nämlich

$$J_1 = \int\limits_{\text{Halbkugel}} r \cos\alpha\, \bar{F} dk = \int\limits_{\text{Halbkugel}} V \bar{F} dk,$$

wobei dk nur über die Halbkugel zu integrieren war. Darin bedeuten l, m, n, dk zunächst in Eulerschen Winkeln ausgedrückt:

$$\begin{aligned} l &= \sin\varphi \,.\, \sin\vartheta \\ m &= \cos\varphi \,.\, \sin\vartheta \\ n &= \cos\vartheta \\ dk &= \sin\vartheta\, d\varphi\, d\varphi. \end{aligned}$$

Es ist ferner bekannt, daß ein Oberflächenelement dk durch l, m, n folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$dk = \frac{dm\, dn}{l}, \quad \text{wobei} \quad l^2 + m^2 + n^2 = 1.$$

Wir wollen jetzt neue Integrationsvariable einführen, und zwar die Richtungskosinusse der Geschwindigkeiten einer beweglichen Kugel nach dem Zusammenstoß. Bezeichnet man die Richtungskosinusse der Geschwindigkeiten ξ, η, ζ vor dem Zusammenstoß mit λ, μ, ν, sodaß

$$\begin{aligned} \xi &= r\lambda \\ \eta &= r\mu \\ \zeta &= r\nu, \end{aligned}$$

so findet man durch Substitution dieser Werte in Gl. (4) für die Richtungskosinusse der Geschwindigkeiten $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$ nach dem Zu-

sammenstoß:

$$\left.\begin{aligned}\bar{\lambda} &= \lambda - 2l\ (l\lambda + m\mu + n\nu)\\ \bar{\mu} &= \mu - 2m(l\lambda + m\mu + n\nu)\\ \bar{\nu} &= \nu - 2n\ (l\lambda + m\mu + n\nu)\end{aligned}\right\}$$

wobei

$$\bar{\lambda}^2 + \bar{\mu}^2 + \bar{\nu}^2 = 1.$$

Die Funktionaldeterminante $\frac{\partial(\bar{\mu}, \bar{\nu})}{\partial(m, n)}$ lautet

$$\frac{\partial(\bar{\mu}, \bar{\nu})}{\partial(m, n)} = D = \frac{4\lambda}{l}(l\lambda + m\mu + n\nu);$$

folglich ist

$$\frac{dm\,dn}{l} = \frac{1}{Dl}d\bar{\mu}\,d\bar{\nu} = \frac{1}{4(l\lambda + m\mu + n\nu)} \cdot \frac{d\bar{\mu}\,d\bar{\nu}}{\bar{\lambda}}. \tag{9}$$

Substituiert man Gl. (9) in

$$J_1 = \int V\bar{F}\frac{dm\,dn}{l} \tag{9a}$$

so erhält man

$$J_1 = \frac{r}{4}\int \bar{F}\frac{d\bar{\mu}\,d\bar{\nu}}{\bar{\lambda}}.$$

Beim Integral (9a) war $dm\,dn$ über die Halbkugel zu integrieren. Bei festen Werten von λ, μ, ν ist, $d\bar{\mu}\,d\bar{\nu}$ über die ganze Einheitskugel zu erstrecken; führt man wieder das zu $\bar{\lambda}$, $\bar{\mu}$, $\bar{\nu}$ gehörige Oberflächenelement $d\bar{k}$ ein, so ergibt sich für (9a)

$$J_1 = \frac{r}{4}\int \bar{F}\,d\bar{k}$$

und für (8)

$$J = \frac{r}{2}\pi\left\{\frac{1}{4\pi}\int \bar{F}\,d\bar{k} - F\right\}.$$

Schließlich erhalten wir für die Fundamentalgleichung

$$\begin{aligned}&\frac{\sigma^2}{2}\int\!\!\int |W|\left\{F'F_1' - FF_1\right\}d\omega_1\,dk\\ &+ \pi r N^*\left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2\left\{\frac{1}{4\pi}\int \bar{F}\,d\bar{k} - F\right\} = [F],\end{aligned} \tag{10}$$

wobei zur Abkürzung für

$$\frac{\partial F}{\partial \xi}\frac{X}{m} + \frac{\partial F}{\partial \eta}\frac{Y}{m} + \cdots + \frac{\partial F}{\partial z}\zeta$$

$[F]$ gesetzt ist.

Wir wollen jetzt die Reihenentwicklung Gl. (7) in Gl. (10) einsetzen und erhalten durch Vergleichen der Potenzen eine Folge von Integralgleichungen:

$$(11)\quad \frac{\sigma^2}{2}\int\int W\{A'A_1'-AA_1\}\,d\omega_1\,dk+r\left\{\frac{1}{4\pi}\int\bar{A}\,d\bar{k}-A\right\}=0$$

$$(12)\quad \begin{aligned}&\frac{\sigma^2}{2}\int\int|W|.\{A'B_1'+A_1'B'-A_1B-AB_1\}\,d\omega_1\,dk\\&\qquad+r\left\{\frac{1}{4\pi}\int\bar{B}\,d\bar{k}-B\right\}=[A]\end{aligned}$$

$$(13)\quad \begin{aligned}&\frac{\sigma^2}{2}\int\int|W|\{A'\Gamma_1'+A_1'\Gamma'-A_1\Gamma-A\Gamma_1\}\,d\omega_1\,dk\\&+r\left\{\frac{1}{4\pi}\int\bar{\Gamma}\,d\bar{k}-\Gamma\right\}=[B]-\frac{\sigma^2}{2}\int\int|W|\{B'B_1'-BB_1\}\,d\omega\,dk.\end{aligned}$$

Schon Boltzmann hat für die der Gl. (11) analogen Gleichung der kinetischen Gastheorie die Lösung mit Hilfe des sogenannten H-Theorems angegeben. Das gleiche Verfahren wollen wir auf Gl. (11) anwenden, welche man zunächst noch schreiben kann:

$$J=\frac{\sigma^2}{2}\int\int|W|\{A'A_1'-AA_1\}\,d\omega_1\,dk+\frac{1}{4\pi}\int r(\bar{A}-A)\,d\bar{k}=0.$$

Multipliziert man diese Gleichung mit einer beliebigen Funktion φ von ξ, η, ζ und integriert über den ganzen Geschwindigkeitsraum, so erhält man unter Berücksichtigung von

$$d\omega=r^2\,dr\,dk'=r^2\,dr\,\frac{d\mu\,d\nu}{\lambda}$$

$$\begin{aligned}\int J\varphi(\xi\,\eta,\zeta)\,d\omega&=\frac{\sigma^2}{2}\int\int\int\varphi(\xi,\eta,\zeta).|W|.\{A'A_1'-AA_1\}\,d\omega_1\,dk\\&+\frac{1}{4\pi}\int\int\int\varphi(\nu\lambda,\nu\mu,\nu\nu)\,r^3(\bar{A}-A)\,d\bar{k}\,dk'\,dr=0.\end{aligned}$$

Vertauscht man in dem ersten Integral zuerst ξ, η, ζ mit ξ_1, η_1, ζ_1, dann alle gestrichenen Größen mit den eingestrichenen, in dem zweiten Integral die λ, μ, ν mit den $\bar{\lambda}$, $\bar{\mu}$, $\bar{\nu}$, so ergibt sich durch Addition der 4 so entstandenen Gleichungen:

$$\begin{aligned}&\int J\varphi(\xi,\eta,\zeta)\,d\omega\\&\equiv\frac{\sigma^2}{8}\int\int\int(\varphi+\varphi_1-\varphi'-\varphi_1')|W|.\{A'A_1'-AA_1\}\,d\omega\,d\omega_1\,dk\\&\qquad+\frac{1}{8\pi}\int\int\int r^3(\varphi-\bar{\varphi})\{\bar{A}-A\}\,d\bar{k}\,dk'\,dr=0.\end{aligned}$$

Setzt man $\varphi = \log A$, so erhält man:

$$\frac{\sigma^2}{8}\int\int\int |W| \cdot \log \frac{A A_1}{A' A_1'} \{A' A_1' - A A_1\}\, d\omega\, d\omega_1\, dk$$
$$+ \frac{1}{8\pi}\int\int\int r^3 \log \frac{A}{\bar{A}} \{\bar{A} - A\}\, d\bar{k}\, dk'\, dr = 0.$$

Da nun der Integrand weder in dem ersten, noch in dem zweiten Integral jemals positiv werden kann, so muß

$$A' A_1' - A A_1 = 0, \tag{14}$$
$$\bar{A} - A = 0. \tag{15}$$

Wie schon aus der kinetischen Gastheorie bekannt ist, lautet die allgemeinste Funktion, welche Gl. (14) genügt

$$A = A e^{-B\{(\xi - u)^2 + (\eta - v)^2 + (\zeta - w)^2\}}.$$

Berücksichtigt man die Stoßformeln Gl. (4), so erkennt man, daß Gl. (15) durch jede beliebige Funktion von r allein befriedigt wird. So erhält man also als Lösung für Gl. (11)

$$A = A e^{-Br^2}.$$

Im Gegensatz zur Lorentzschen Theorie erhält man also hier das Maxwellsche Verteilungsgesetz als Folge der Grundannahmen über unser mechanisches Modell, ganz unabhängig davon, ob Elektronen durch ein Metall oder Gasmoleküle durch einen porösen Körper strömen. Die zwei Konstanten A und B sind durch die Anzahl der Moleküle

$$N = \int F d\omega$$

und durch das mittlere Geschwindigkeitsquadrat

$$h = \frac{1}{N}\int F(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, d\omega$$

bestimmt. Die Verteilungsfunktion in erster Näherung lautet dann:

$$A = \left(\frac{3}{2\pi h}\right)^{\frac{3}{2}} N \cdot C^{-\frac{3}{2h}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

Das zweite Glied in der Reihenentwickelung (7) ist bestimmt durch Gl. (12):

$$\frac{\sigma^2}{2}\int\int |W| \{A' B_1' + A_1' B' - A_1 B - A B_1\}\, d\omega_1\, dk$$
$$+ r\left\{\frac{1}{4\pi}\int \bar{B} d\bar{k} - B\right\} = [A].$$

Setzt man darin

$$B = A \cdot \beta(\xi, \eta, \zeta)$$

so erhält man:

$$(6)\quad \begin{aligned} &\frac{\sigma^2}{2}\int\int |W| \cdot AA_1 \{\beta' + \beta_1' - \beta - \beta_1\} \, d\omega_1 \, dk \\ &\qquad + Ar\left\{\frac{1}{4\pi}\int \bar{\beta} d\bar{k} - \beta\right\} = [A]. \end{aligned}$$

Um diese Gleichung in eine übersichtliche Form zu bringen, wollen wir noch einige Umformungen vornehmen. Zunächst hat Hilbert [1]) gezeigt, daß das Doppelintegral auf folgende Form gebracht werden kann:

$$(16)\quad k_1(\xi, \eta, \zeta) \cdot \beta(\xi, \eta, \zeta) + \int K(\xi, \eta, \zeta;\ \xi_1, \eta_1, \zeta_1) \cdot \beta(\xi_1, \eta_1, \zeta_1) \, d\omega_1.$$

Hierbei ist k_1 eine bekannte Funktion in ξ, η, ζ, K ein symmetrischer Kern der beiden Variablen ξ, η, ζ und ξ_1, η_1, ζ_1.

Führt man noch Polarkoordinaten ein, also

$$\left.\begin{aligned} \xi &= r\lambda \\ \eta &= r\mu \\ \zeta &= r\nu \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} \xi_1 &= r_1\lambda_1 \\ \eta_1 &= r_1\mu_1 \\ \zeta_1 &= r_1\nu_1 \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} \bar{\xi} &= r\lambda_1 \\ \bar{\eta} &= r\mu_1 \\ \bar{\zeta} &= r\nu_1 \end{aligned}\right\}$$

und

$$d\omega_1 = r_1^2 \, dr_1 \frac{d\mu_1 d\nu_1}{\lambda_1}$$

und

$$d\bar{k} = \frac{d\mu_1 \, d\nu_1}{\lambda_1},$$

wobei

$$\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2 = 1$$
$$\lambda_1^2 + \mu_1^2 + \nu_1^2 = 1,$$

so erhält man für Gl. (16)

$$(17)\quad \begin{aligned} &k_2(r\lambda, r\mu, r\nu) \cdot \beta(r\lambda, r\mu, r\nu) \\ &+ \int\int\int K(r\lambda; r\mu; r\nu; r_1\lambda_1; r_1\mu_1; r_1\nu_1) \cdot \beta(r_1\lambda_1; r_1\mu_1; r_1\nu_1) \, r_1^2 \, dr_1 \frac{d\mu_1 d\nu_1}{\lambda_1} \\ &+ \frac{Ae^{-Br^2}}{4\pi}\int\int \beta(r\lambda, r\mu, r\nu) \frac{d\mu_1 \, d\nu_1}{\lambda_1} = f(r\lambda, r\mu, r\nu). \end{aligned}$$

Hierin ist k_2 eine bekannte Funktion von r, λ, μ, ν; K ein symmetrischer Kern sowohl in r und r_1, als auch in λ, μ, ν und λ_1, μ_1, ν_1.

---

1) Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen.

Gl. (17) kann man nun auf folgende Form bringen, wenn man sie nur für zwei Variable schreibt:

$$(8) \qquad \begin{aligned} &\varphi(r_1\mu) + \int k(r\mu_1\mu) \cdot \varphi(\mu_1 r)\, d\mu_1 \\ &+ \iint K(rr_1\mu\mu_1) \cdot \varphi(r_1\mu_1)\, dr_1\, d\mu_1 = f(r\mu). \end{aligned}$$

Diesen Typus von Integralgleichungen hat Hilbert in seinem Kolleg über kinetische Gastheorie behandelt. Unsere Gleichung ist nur dadurch ausgezeichnet, daß der Kern unter dem einfachen Integral nur eine Funktion von r allein ist; im übrigen schließen wir uns an die Darstellung von Hilbert an. Zur Abkürzung bezeichnen wir:

$$\begin{aligned} \text{I} &= \varphi(r\mu) + \int k(r\mu_1\mu)\, \varphi(\mu_1 r)\, d\mu_1 \\ \text{II} &= \iint k(rv_1\mu\mu_1)\, \varphi(\mu_1 v_1)\, dv_1\, d\mu_1 \end{aligned}$$

und wollen die Bedingung der Auflösbarkeit aufstellen für den Fall, daß

$$\text{I} = 0$$

durch jede beliebige Funktion r befriedigt wird, wie dies in Gl. (17) der Fall ist. Ferner sollen noch endlich viele Lösungen von

$$\text{I} + \text{II} = 0$$

existieren (wir werden später sehen, daß es zwei gibt).

Da die beiden Kerne symmetrisch sind

$$\begin{aligned} k(r\mu\mu_1) &= k(r\mu_1\mu) \\ K(rr_1\mu\mu_1) &= K(r_1 r\mu_1\mu) \end{aligned}$$

so stimmt die homogene Gleichung mit ihrer transponierten überein und man erhält die Orthogonalitätsbedingungen

$$\int \varphi_i(r\mu) \cdot f(r\mu)\, dr\, d\mu = 0.$$

Daß diese Bedingungen zur Auflösbarkeit auch hinreichend sind, hat Hilbert in seinem Kolleg gezeigt.

Zur Auflösung von Gl. (16) muß man also vor allem die Lösung der homogenen Gleichung kennen.

Um dieselbe zu ermitteln, verfährt man ganz analog der Bestimmung von A.

Man multipliziert die Gleichung

$$\frac{\sigma^2}{2} \int\!\!\int |W| \cdot AA_1 \left\{ \beta' + \beta_1' - \beta + \beta_1 \right\} d\omega_1\, dk + \frac{1}{4\pi} \int r(\overline{\beta} - \beta)\, d\overline{k} = 0$$

mit einer beliebigen Funktion $\varphi(\xi, \eta, \zeta)$ und integriere über den ganzen Geschwindigkeitsraum. Vertauscht man dann ξ, η, ζ mit ξ_1, η_1, ζ_1, dann die gestrichenen Größen mit den ungestrichenen

und schließlich λ, μ, ν mit $\bar{\lambda}, \bar{\mu}, \bar{\nu}$, so erhält man nach Addition der 4 so erhaltenen Gleichungen:

$$\frac{\sigma^2}{8}\int\!\!\int\!\!\int(\varphi + \varphi_1' - \varphi' - \varphi_1') \cdot |W|\, AA_1 \{\beta' + \beta_1' - \beta - \beta_1\}\, d\omega\, d\omega_1\, dk$$
$$+ \frac{1}{8\pi}\int\!\!\int\!\!\int r^3 A(\varphi - \bar{\varphi})\, \{\bar{\beta} - \beta\}\, d\bar{k}\, dk'\, dr = 0.$$

Setzt man jetzt $\varphi = \beta$, so erhält man

$$\frac{\sigma^2}{8}\int\!\!\int\!\!\int |W| \,.\, AA_1 \{\beta' + \beta_1' - \beta - \beta_1\}^2\, d\omega\, d\omega_1\, dk$$
$$- \frac{1}{8\pi}\int\!\!\int\!\!\int r^3 A \{\bar{\beta} - \beta\}^2\, d\bar{k}\, dk'\, dr = 0.$$

Da nun der Integrand weder in dem ersten noch dem zweiten Integral jemals negativ werden kann, so muß

$$\beta_1' + \beta' - \beta_1 - \beta = 0 \tag{19}$$

$$\bar{\beta} - \beta = 0. \tag{20}$$

Unter Berücksichtigung der Stoßformeln ist die Erfüllung beider Gleichungen nur möglich für:

$$\beta = 1 \text{ und } \beta = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2.$$

Somit lautet die allgemeine Lösung von Gleichung (16)

$$B = AC_1 + AC_2 \,.\, (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \mathfrak{B}.$$

Dabei sind C_1 und C_2 zunächst willkürliche Funktionen von x, y, z. $\mathfrak{B}$ ist eine Lösung der inhomogenen Gleichung, welche wir aus Gründen der bequemen Rechnung so eindeutig festlegen wollen, daß

$$\int \mathfrak{B}\, d\omega = 0$$
$$\int \mathfrak{B}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, d\omega = 0.$$

Um nun eine Lösung $\mathfrak{B}$ der inhomogenen Gleichung zu berechnen, muß man die rechte Seite der Gl. (16) explizit kennen. Hierzu wird es nötig sein, eine Aussage über die äußeren Kräfte (X, Y, Z) zu machen; und jede Aussage führt uns auf ein ganz bestimmtes physikalisches Problem.

II. Kapitel.

Anwendung auf Elektronentheorie.

Wir nehmen nun an, daß die festen Kugeln die Moleküle eines Metalles seien, die beweglichen Kugeln Elektronen. Sie tragen die negative Ladung ε und auf sie wirke die Kraft des äußeren elektromagnetischen Feldes

$$\mathfrak{K} = \varepsilon . \left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathfrak{v}\mathfrak{H}] \right)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit, $\mathfrak{v}$ die vektorielle Geschwindigkeit des Elektrons bedeutet.

Wir definieren ferner als den elektrischen Strom in der x-Richtung

$$i_x = \varepsilon \int F \xi d\omega$$

als den Energiestrom

$$S_x = \frac{m}{2} \int F (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \, d\omega$$

und sagen aus, daß die mittlere kinetische Energie eines Elektrons eine Funktion der Temperatur sei. So erhalten wir zur Bestimmung von $\mathfrak{B}$ in der Elektronentheorie die Gleichung

$$(1) \quad \begin{aligned} &\frac{\sigma^2}{2} \int\int]W| \{ A' \mathfrak{B}_1' + A_1' \mathfrak{B}' - A_1 \mathfrak{B} - A \mathfrak{B}_1 \} d\omega_1 dk + r \left\{ \frac{1}{4\pi} \int \overline{\mathfrak{B}} d\bar{k} - \mathfrak{B} \right\} \\ &\quad = \frac{\partial A}{\partial \xi} \frac{\varepsilon}{m} \left(\mathfrak{E}_x + \frac{1}{c} (\mathfrak{H}_y \zeta - \mathfrak{H}_z \eta) \right(+ \cdots = [A]. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der schon oben angegebenen Beziehungen

$$A = \left(\frac{3}{2\pi h} \right)^{\frac{3}{2}} . N \text{ und } B = \frac{3}{2h}$$

kann man die rechte Seite noch zerspalten in eine Summe von sechs Gliedern, von denen jedes ein Produkt aus einer reinen Funktion von ξ, η, ζ multipliziert mit einer reinen Funktion von x, y, z ist. Die rechte Seite hat dann die Form

$$A \sum_1^6 f_i(\xi, \eta, \zeta) . g(x, y, z),$$

wobei

$$(2)\qquad \begin{array}{l|l} f_1 = \xi & g_1 = -\frac{3}{2h}\left(\frac{2\varepsilon}{m}\mathfrak{E}_x + \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{2}{3}\frac{h}{N}\frac{\partial N}{\partial x}\right) \\ f_2 = \eta & g_2 = \ldots\ldots\ldots\ldots \\ f_3 = \zeta & g_3 = \ldots\ldots\ldots\ldots \\ f_4 = \xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) & g_4 = \frac{3}{2h^2}\frac{\partial h}{\partial x} \\ f_5 = \eta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) & g_5 = \ldots\ldots \\ f_6 = \zeta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) & g_6 = \ldots\ldots \end{array}$$

Setzt man nun $\mathfrak{B} = A \cdot \beta(\xi, \eta, \zeta)$ und berücksichtigt, daß $A' A'_1 = AA_1$, und daß jede Funktion von r allein, also auch A vor das einfache Integral gezogen werden kann, so erhält man nach Division mit A für Gl. (1)

$$(3)\qquad \frac{\sigma^2}{2}\int\int |W| A_1(\beta'+\beta'_1-\beta-\beta_1)\,d\omega_1\,dk + r\left\{\frac{1}{4\pi}\int\bar{\beta}d\bar{k}-\beta\right\} = \sum_1^6 f_i g_i.$$

Setzt man ferner $\beta = \sum^6 \beta_i(\xi, \eta, \zeta)\cdot g_i$, so kann man die sechs Funktionen β_i aus den sechs numerischen Integralgleichungen bestimmen, nachdem man sich überzeugt hat, daß die Orthogonalitätsbedingungen erfüllt sind

$$\int f_i d\omega = 0$$

$$\int f_i(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\,d\omega = 0.$$

β bestimmt sich also aus

$$(4)\qquad \frac{\sigma^2}{2}\int\int |W| A_1\{(\beta_i)'+(\beta_i)'_1-(\beta_i)_1-(\beta_i)\}\,d\omega_1\,dk + r\left\{\frac{1}{4\pi}\int\bar{\beta}_i d\bar{k}-\beta\right\} = f_i.$$

Die exakte Lösung der Integralgleichung zu finden wird im allgemeinen schwierig sein. Es liegt daher nahe durch sukzessive Approximation eine Näherungslösung anzugeben. Zu diesem Zwecke vernachlässigt man zunächst das Doppelintegral, d. h. physikalisch gesprochen die Zusammenstöße der Elektronen untereinander. Die Lösung der so vereinfachten Gleichung kann man leicht angeben, sie lautet

$$(5)\qquad \beta_i = -\frac{f_i}{r}.$$

Da alle f_i in ξ, η oder ζ ungerade sind, so wird das Integral über die ganze Kugel stets zu Null und die Probe ist so sehr einfach verifiziert. Nun müßte man dieses $\beta_i = -\frac{f_i}{r}$ in das Doppelintegral

einsetzen; nachdem man die Integration über $d\omega_1 dk$ ausgeführt hätte, würde man eine bekannte Funktion in ξ, η, ζ erhalten und somit eine neue Gleichung zur Bestimmung der β_i, aber nun in zweiter Approximation. So fortfahrend müßte man schließlich die Lösung von Gl. (4) finden. Wir wollen uns aber mit der ersten Approximation begnügen und erhalten dann für B

$$B = AC_1 + AC_1(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - A\left\{\frac{\xi}{r} g_1 + \cdots \zeta r g_6\right\}.$$

Die Verteilungsfunktion der Elektronen in zweiter Näherung lautet danach

$$F_2 = \frac{A}{\varkappa} + AC_1 + AC_2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - A\left\{\frac{\xi}{r} g_1 - \cdots \zeta r g_6\right\}.$$

Berechnet man hiermit den elektrischen und den Energiestrom

$$i_x = \varepsilon \int F \xi d\omega$$

$$S_x = \frac{m}{2} \int F \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) d\omega$$

so erhält man Ausdrücke, die schon von H. A. Lorentz aufgestellt wurden. Darin kommen noch h und N als Funktionen von x, y, z vor. Es sei jetzt nur darauf hingewiesen, daß diese zwei Funktionen zwei partiellen Differentialgleichungen genügen müssen, welche man aus den Orthogonalitätsbedingungen erhält. Bevor wir aber auf die physikalische Diskussion eingehen, welche größtenteils schon von H. A. Lorentz behandelt wurde, wollen wir noch das dritte Glied in der Entwicklung von F bestimmen. Γ bestimmt sich aus

$$\begin{aligned}\text{(6)} \quad & \frac{\sigma^2}{2} \int\int |W| \{A' \Gamma_1' + A_1' \Gamma' - A_1 \Gamma - A \Gamma_1\} dw_1 dk \\ & + r\left\{\frac{1}{4\pi} \int \bar{\Gamma} d\bar{k} - \Gamma\right\} = [B] - \frac{\sigma^2}{2} \int\int \cdots\end{aligned}$$

Da die linke Seite den gleichen Bau besitzt wie Gl. (1), so kann man die Lösungen der homogenen Gleichung unmittelbar angeben. Sie lauten

$$A \text{ und } A(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

Zur Bestimmung einer Lösung der inhomogenen Gleichung, welche mit $\mathfrak{G}$ bezeichnet werden soll, müßte man auf B das Klammersymbol [ ] anwenden und die rechte Seite der Gleichung wieder zerspalten in eine Summe von Gliedern, welche als Produkte von Funktionen von ξ, η, ζ allein mit Funktionen von x, y, z allein darstellbar sind. Dieser Weg ist aber ziemlich umständlich. Durch

einen kleinen Kunstgriff gelingt es die Rechnung etwas zu vereinfachen.

Es war oben erwähnt worden, daß $\mathfrak{B}$ so normiert werden sollte, daß

$$\int \mathfrak{B}\, dw = 0$$

$$\int \mathfrak{B}\, (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, dw = 0.$$

Daher wird die Anzahl der Elektronen N_2 und das mittlere Geschwindigkeitsquadrat h_2 in zweiter Näherung

$$N_2 = \int \left(\frac{A}{\varkappa} + A C_1 + A C_2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right) dw$$

$$h_2 = \frac{1}{N_2} \int \left(\frac{A}{\varkappa} + A C_1 + A C_2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right) \cdot (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, dw.$$

Die drei Glieder unter dem Integral kann man zusammenfassen zu einem einzigen Exponentialausdruck, wenn man

$$A_2 = \left(\frac{A}{\varkappa} + A' \right) e^{-(B + \varkappa B')(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}$$

setzt, nach $\varkappa$ entwickelt und, der zweiten Näherung entsprechend, Glieder von der Ordnung $(\varkappa)$ an vernachlässigt. So gewinnen $A_2 = \frac{A}{\varkappa} + A'$ und $B_2 = B + \varkappa B'$ die gleiche Bedeutung wie A und B in der ersten Näherung; es soll von jetzt ab Elektronenzahl und mittleres Geschwindigkeitsquadrat in erster Näherung mit N_1 und h_1 bezeichnet werden im Gegensatz zu

$$A_2 = \left(\frac{3}{2\pi h_2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot N_2 \quad \text{und} \quad B_2 = \frac{3}{2 h_2}$$

in zweiter Näherung, und die Verteilungsfunktion in zweiter Näherung lautet jetzt

$$F_2 = A_2\, e^{-B_2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + \mathfrak{B}.$$

Statt $B = A C_1 + A C_2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \mathfrak{B}$ kann man jetzt auch schreiben

$$B = \frac{A_2}{\varkappa} - \frac{A}{\varkappa} + \mathfrak{B}.$$

Setzt man nun diesen Wert in die rechte Seite von Gl. (6) ein, so vereinfacht sich die Rechnung, wenn man außerdem bei der Bestimmung von $\mathfrak{S}$ die Zusammenstöße der Elektronen untereinander vernachlässigt, also die beiden Doppelintegrale in Gl. (6) wegläßt. Gl. (6) geht dann über in

(7) $$r\left\{\frac{1}{4\pi}\int \mathfrak{S}\,dk - \mathfrak{S}\right\} = \left[\frac{A_2}{\varkappa}\right] - \left[\frac{A}{\varkappa}\right] + [\mathfrak{B}].$$

Nun lautet aber Gl. (1) ebenfalls mit Vernachlässigung des Doppelintegrales

$$r\left\{\frac{1}{4\pi}\int \mathfrak{B}\,dk - \mathfrak{B}\right\} = [A].$$

Durch Addition von Gl. (1) und (7) ergibt sich

$$r\left\{\frac{1}{4\pi}\int\left(\frac{\mathfrak{B}}{\varkappa} + \mathfrak{S}\right)dk - \left(\frac{\mathfrak{B}}{\varkappa} + \mathfrak{S}\right)\right\} = \left[\frac{A_2}{\varkappa}\right] + [\mathfrak{B}].$$

Da zur Berechnung der Verteilungsfunktion aber nur die Kenntnis von $\mathfrak{B} + \varkappa\mathfrak{S}$ nötig ist und nicht von $\mathfrak{S}$ allein, so genügt es $(\mathfrak{B} + \varkappa\mathfrak{S}) = \varkappa\mathfrak{R}$ zu bestimmen. Wegen der Linearität der Gleichung kann man $\mathfrak{R}$ wieder in zwei neue Funktionen Φ und Ψ so zerlegen, daß

(9) $$r\left\{\frac{1}{4\pi}\int \Phi\,dk - \Phi\right\} = \left(\frac{A_2}{\varkappa}\right)$$

und

(10) $$r\left\{\frac{1}{4\pi}\int \Psi\,dk - \Psi\right\} = [\mathfrak{B}].$$

Die rechte Seite von Gl. (9) stimmt im wesentlichen überein mit Gl. (1); nur ist überall an Stelle von h_1 und N_1 zu setzen h_2 und N_2. Die Lösung derselben lautet

$$\Phi = -\frac{A_2}{\varkappa}\left\{\frac{\xi}{r}g_1 + \frac{\eta}{r}g_2 + \cdots \zeta r g_6\right\}$$

Um die Lösung von Gl. (10) zu finden, muß man das Klammersymbol [ ] auf

$$\mathfrak{B} = -A_1\left\{\frac{\xi}{r}g_1 + \frac{\eta}{r}g_2 + \cdots \zeta r g_6\right\}$$

anwenden, wobei aber jetzt sowohl in A_1 als in den g_i nur h_1 und N_1 vorkommen. Man erhält dann auf der rechten Seite eine Summe von 42 Gliedern, von denen sich jedes als ein Produkt von einer Funktion von ξ, η, ζ allein multipliziert mit einer Funktion von x, y, z darstellen läßt. Die rechte Seite der Gleichung lautet also schematisch

$$-A_1\sum_{i=1}^{42} h_i(\xi, \eta, \zeta)\cdot k_i(x, y, z).$$

Dabei haben die h_i folgende Werte:

$\frac{\xi^2}{r}$	1	$\frac{\xi\eta}{r^3}$	11	$\frac{\xi+\eta^2}{r^3}\cdot\zeta$	21	$\frac{r^2+\xi^2}{r}$	31	ξr	41
$\frac{\eta^2}{r}$		$\frac{\xi\zeta}{r^3}$		$\frac{\xi^2+\eta^2}{r^3}\cdot\xi$		ηr		$\zeta^2 r$	42
$\frac{\zeta^2}{r}$		$\frac{\eta^2+\zeta^2}{r^3}\cdot\eta$		$\frac{\xi\eta^2}{r^3}$		$\xi^2 r$			
$\xi^2 r^3$		$\frac{\eta^2+\zeta^2}{r^3}\cdot\zeta$		$\frac{\eta^2\zeta}{r^2}$		$\zeta\eta r$			
$\xi\eta r^3$		$\frac{\xi^2\eta}{r^3}$		$\frac{\eta\zeta}{r}$		$\xi\zeta r$			
$\eta\zeta r^3$		$\frac{\xi^2\zeta}{r^3}$		$\frac{\xi^2+\eta^2}{r^3}\cdot\xi$		$\frac{r^2+\eta^2}{r}$			
$\eta^2 r^3$		$\frac{\xi\eta}{r}$		$\frac{\xi^2+\eta^2}{r^2}\cdot\eta$		$\eta^2 r$			
$\xi\zeta r^3$		$\frac{\xi\zeta}{r}$		$\frac{\xi^2+\eta^2}{r^3}$		$\eta\zeta r$			
$\zeta^2 r^3$		$\frac{\xi^2+\zeta^2}{r^3}$		$\frac{\xi\zeta^2}{r^3}$		$\frac{r^2+\zeta^2}{r}$			
$\frac{\eta^2+\zeta^2}{r^3}$	10	$\frac{\eta\zeta}{r^3}$	20	$\frac{\zeta^2}{r^3}$	30	$r\zeta$	40		

Die zugehörigen k_i sollen nicht alle angegeben werden. Wie weiter unten leicht einzusehen ist, ist nur die Kenntnis von 5 k_i nötig, welche der Reihe nach lauten

$$k_{22} = -\frac{1}{c}\frac{\varepsilon}{m}\mathfrak{H}_z\left\{-\frac{3}{2h_1}\left[\frac{2\varepsilon}{m}\mathfrak{E}_y + \frac{\partial h_1}{\partial y} - \frac{2}{3}\frac{h_1}{N_1}\frac{\partial N_1}{\partial y}\right]\right\}$$

$$k_{23} = k_{22}$$

$$k_{26} = +\frac{1}{c}\frac{\varepsilon}{m}\mathfrak{H}_y\left\{-\frac{3}{2h_1}\left[\frac{2\varepsilon}{m}\mathfrak{E}_z + \frac{\partial h_1}{\partial z} - \frac{2}{3}\frac{h_1}{N_1}\frac{\partial N_1}{\partial z}\right]\right\}$$

$$k_{29} = k_{26}$$

$$k_{41} = \frac{1}{c}\frac{\varepsilon}{m}\mathfrak{H}_z\frac{3}{2h_1^2}\frac{\partial h_1}{\partial z}.$$

Setzt man ferner $\Psi = A_1 . \chi(\xi, \eta, \zeta)$, so kann man die ganze Gleichung noch mit A_1 dividieren und erhält:

$$r\left\{\frac{1}{4\pi}\int \chi dk - \chi\right\} = \sum_1^{42} h_i(\xi, \eta, \zeta) . k_i(x, y, z). \tag{11}$$

Bezeichnet man nun alle h_i, welche in ξ, η und ζ gerade sind, mit

h_i^* (es sind 16 an der Zahl), so kann man Gl. (11) mit Vorteil folgendermaßen zerlegen

$$r\left\{\frac{1}{4\pi}\int \chi_i\,dk - \chi_i\right\} = -h_i; \qquad i = 1, 2, 3 \ldots 24 \tag{12}$$

$$r\left\{\frac{1}{4\pi}\int \gamma\,dk - \gamma\right\} = -\sum_1^{16} h_i^* k_i. \tag{13}$$

Da die h_i ungerade sind, so erfüllen sie die Orthogonalitätsbedingungen

$$\int A h_i\,d\omega = 0$$

und

$$\int A h_i (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\,d\omega = 0.$$

Da ferner als Orthogonalitätsbedingungen von Gl. (6)

$$\int [\mathfrak{B}]\,d\omega = 0$$

und

$$\int [\mathfrak{B}]\,(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\,d\omega = 0,$$

so folgt mit Berücksichtigung des vorher Gesagten, daß auch

$$\int A \sum_1^{16} h_i^* k_i\,d\omega = 0$$

und

$$\int A \sum_1^{4} h_i^* k_i (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\,d\omega = 0.$$

Da also sowohl in Gl. (12) als auch in Gl. (13) die Orthogonalitätsbedingungen erfüllt sind, besitzen beide inhomogene Gleichungen eine Lösung. Sie lauten für Gl. (12)

$$\chi_i = \frac{h_i}{r}.$$

Die Lösung von Gl. (13) wird eine Funktion von ξ, η, ζ und x, y, z; ohne sie weiter berechnen zu wollen, kann man jedenfalls über sie aussagen, daß sie in ξ, η, ζ ebenfalls gerade sein wird. Bezeichnet man sie mit γ^*, so lautet die endgültige Lösung von Gl. (10)

$$\Psi = A_1 \sum_1^{24} \frac{h_i k_i}{r} + A_1 \gamma^*(\xi, \eta, \zeta, x, y, z),$$

und es ist

$$\mathfrak{N} = \frac{\mathfrak{B}}{\varkappa} + \mathfrak{G} = \Phi + \Psi = -\frac{A_2}{\varkappa}\left\{\frac{\xi}{r} g_1(h_2 N_2) + \frac{\eta}{r} g_2(h_2 N_2) + \cdots \xi \,.\, r \,.\, g_6(h_2 N_2)\right\}$$
$$+ A_1 \left\{\frac{h_1}{r} k_1 + \frac{h_2}{r} k_2 + \cdots \frac{h_{24}}{r} k_{24}\right\} + A_1 \,.\, \gamma^*(\xi, \eta, \xi, x, y, z).$$

Somit lautet die Verteilungsfunktion in dritter Näherung

$$F_3 = \frac{A}{\varkappa} + B + \varkappa\Gamma = \frac{A_1}{\varkappa} + A_1 C_1 + A_2 C_2 \,.\, (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \mathfrak{B} + \varkappa A_1 \mathfrak{D}_1$$
$$+ \varkappa A_1 \mathfrak{D}_2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \varkappa \mathfrak{G}$$

oder

$$F_3 = A_2 e^{-B_2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + \varkappa A_1 \mathfrak{D}_1 + \varkappa A_1 \mathfrak{D}_2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$
$$+ A_2 \left\{ \frac{\xi}{r} g_1 (h_2 N_2) + \cdots \zeta r g_6 (h_2 N_2) \right\}$$
$$+ \varkappa A_1 \left\{ \frac{h_1}{r} k_1 + \cdots \frac{h_{24}}{r} k_{24} \right\} + \varkappa A_1 \gamma^* (\xi, \eta, \xi, x, y, z).$$

Darin sind $\mathfrak{D}_1$ und $\mathfrak{D}_2$ zunächst willkürliche Funktionen von x, y, z. Zur Berechnung der vierten Näherung müßte man γ^* noch bestimmen. Wir wollen jedoch hier abbrechen und zur Aufstellung der Gleichung für den elektrischen Strom und den Energiestrom übergehen.

Hilbert hat in der kinetischen Gastheorie gezeigt, daß die Orthogonalitätsbedingungen der dort in Frage kommenden Integralgleichung die Kontinuitätsgleichung, die hydrodynamischen und die Energiegleichungen ergeben. Entsprechend dem Umstand, daß unsere homogene Gleichung nur zwei Lösungen besitzt, nämlich A und $A(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$, erhält man aus den Orthogonalitätsbedingungen nur die Gleichung für den elektrischen Strom und den Energiestrom.

Man erhält sie aus

$$\int [F] \, d\omega = 0$$

und

$$\int [F] (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \, d\omega = 0.$$

Zur Aufstellung der Differentialgleichungen ist es bequemer, das Klammersymbol [ ] nicht bei jeder Näherung einzeln auszurechnen, sondern allgemein $[F]$ auszurechnen und dann in den so erhaltenen Differentialgleichungen die Werte der einzelnen Näherungsglieder einzusetzen. Berücksichtigt man die Deutung des Klammersymbols, ferner die Bedeutung von (X, Y, Z), so ist

$$(14) \quad \int [F] \, d\omega = \frac{\partial}{\partial x} \int F \xi \, d\omega + \frac{\partial}{\partial y} \int F \eta \, d\omega + \frac{\partial}{\partial z} \int F \zeta \, d\omega = 0$$

$$(15) \quad \int [F] (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \, d\omega = - \frac{2\varepsilon}{m} \left\{ \mathfrak{E}_x \int F \xi \, d\omega + \mathfrak{E}_y \int F \eta \, d\omega + \mathfrak{E}_z \int F \zeta \, d\omega \right\}$$
$$+ \frac{\partial}{\partial x} \int F \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \, d\omega + \cdots \frac{\partial}{\partial z} \int \cdots = 0.$$

Multipliziert man noch Gl. (14) mit ε, Gl. (15) mit $\frac{m}{2}$ und benützt die weiter oben definierten Größen i_x, i_y, i_z, S_x, S_y, S_z, so erhält man in Vektorform geschrieben

$$\operatorname{div} i = 0 \tag{6}$$

$$\operatorname{div} S = i\mathfrak{E}. \tag{7}$$

Die Differentialgleichungen in erster Näherung erhält man, indem man $F_1 = \frac{A}{\varkappa} = \left(\frac{3}{2\pi h_1}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot N_1 e^{-\frac{3}{2h_1}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}$ in die Gleichungen (14) und (15) einsetzt. Da A eine gerade Funktion von ξ, η, ζ ist und in den Integralen der Gleichungen (14) und (15) nur mit ungeraden Funktionen multipliziert wird, so werden alle Integrale, von $-\infty$ bis $+\infty$ integriert, zu Null. Somit sind Gl. (14) und (15) identisch Null und ergeben keine physikalische Aussage.

Die Differentialgleichungen in zweiter Näherung erhält man, wenn man

$$F_2 = \left(\frac{3}{2\pi h_2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot N_2 \cdot e^{-\frac{3}{2h_2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} - A_1\left\{\frac{\xi}{r} g_1 + \cdots \zeta r g_6\right\}$$

in Gl. (14) und (15) einsetzt. Die Integrale derselben werden jetzt nicht alle Null, da einige Glieder in ξ, η und ζ gerade sind. Es ist z. B. für die x Richtung

$$i_x = \varepsilon \int F_2 \xi \, d\omega = \varepsilon \{\vartheta_1 g_1 + \vartheta_2 g_4\}$$

und

$$S_x = \frac{m}{2} \int F_2 \{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, d\omega = \frac{m}{2}\{\omega_1 g_1 + \omega_2 g_4\},$$

wobei

$$\vartheta_1 = -\int \frac{\xi^2}{r} A \, d\omega = -\int \frac{\eta^2}{r} A \, d\omega = -\int \frac{\zeta^2}{r} A \, d\omega = -\frac{1}{3}\int A r \, d\omega$$

$$\vartheta_2 = -\int \xi^2 r A \, d\omega = \cdots = -\tfrac{1}{3}\int A r^3 \, d\omega$$

$$\omega_1 = \vartheta_2$$

$$\omega_2 = -\int \xi^2 r^3 A_1 \, d\omega = \cdots = \tfrac{1}{3}\int A_1 r^5 \, d\omega.$$

Berücksichtigt man, daß $A_1 = \left(\frac{3}{2\pi h_1}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot N_1 e^{-\frac{3}{2h_1}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}$, so erhält man für die vier Konstanten

$$\vartheta_1 = -\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot N_1 \varkappa h_1^{\frac{1}{2}}$$

$$\vartheta_2 = \omega_1 = \tfrac{4}{3} h_1 \cdot \vartheta_1$$

$$\omega_2 = \frac{24}{9} h_1^2 \cdot \vartheta_1.$$

Substituiert man die Werte dieser Konstanten, sowie die g_1 und g_4 aus Gl. (2) ein, so ergibt sich für den elektrischen und den Energiestrom in der x-Richtung

$$(18) \qquad i_x = \varepsilon \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot N_1 \varkappa h_1^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{3\varepsilon}{m h_1} \mathfrak{E}_x - \frac{1}{2 h_1} \frac{\partial h_1}{\partial x} - \frac{1}{N_1} \frac{\partial N_1}{\partial x} \right\}$$

$$(19) \qquad S_x = m \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot N_1 \varkappa h_1^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{3\varepsilon}{m h_1} \mathfrak{E}_x - \frac{3}{2 h_1} \frac{\partial h_1}{\partial x} - \frac{1}{N_1} \frac{\partial N_1}{\partial x} \right\}.$$

Substituiert man i_x und S_x und die entsprechenden Werte von i_y, i_z, S_y, S_z in Gl. (16) und (17), so erhält man zwei partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung für N_1 und h_1 als Funktion von x, y, z. Es sei noch erwähnt, daß die Gl. (18) und (19) genau übereinstimmen mit denen von H. A. Lorentz für den elektrischen und den Wärmestrom aufgestellten.

Differentialgleichungen in dritter Näherung: man setze

$$F_3 = A_2 + \varkappa A_1 \mathfrak{D}_1 + \varkappa A_1 \mathfrak{D}_2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \varkappa \cdot (\Phi + \Psi)$$

in Gl. (14) und (15) ein. Zu den nicht verschwindenden Integralen der zweiten Näherung kommen noch drei neue hinzu.

$$\Theta_1 = \frac{N_1 h_1}{3} \cdot \varkappa \qquad \Theta_2 = \frac{N_1}{3} \varkappa \qquad \Bigg| \qquad \Omega_1 = \frac{2}{9} N_1 h_1^2 \varkappa.$$

Man sieht jetzt leicht ein, warum die Kenntnis von $\gamma^*(\xi, \eta, \zeta, x, y, z)$ nicht nötig war; denn da γ^* in ξ, η und ζ gerade ist, so ergibt dasselbe mit ξ oder $\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$ multipliziert eine ungerade Funktion, welche bei der Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ Null ergibt. Auch die Kenntnis der übrigen h_i wird aus demselben Grunde unnötig, denn außer bei den fünf k_i werden alle Integrale über die übrigen h_i zu Null. Unter Berücksichtigung der Werte von k_i ung g_i erhält man für den elektrischen und den Energiestrom in der x-Richtung

$$i_x = \varepsilon \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} N_2 \cdot \varkappa h_2^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{3\varepsilon}{m h_2} \mathfrak{E}_x - \frac{1}{2h_2} \frac{\partial h_2}{\partial x} - \frac{1}{N_2} \frac{\partial N_2}{\partial x} \right\}$$
$$- \frac{\varepsilon^2 \varkappa^2 N_1}{2cm h_1} \left\{ \mathfrak{H}_y \left[\frac{2\varepsilon}{m} \mathfrak{E}_z - \frac{2}{3} \frac{h_1}{N_1} \frac{\partial N_1}{\partial z} \right] - \mathfrak{H}_z \left[\frac{2\varepsilon}{m} \mathfrak{E}_y - \frac{2}{3} \frac{h_1}{N_1} \frac{\partial N_1}{\partial y} \right] - \mathfrak{H}_z \frac{\partial h_1}{\partial y} \right\} \tag{20}$$

$$S_x = m \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{5}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} N_2 \varkappa \cdot h_2^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{3\varepsilon}{m h_2} \mathfrak{E}_x - \frac{3}{2h_2} \frac{\partial h_2}{\partial x} - \frac{1}{N_2} \frac{\partial N_2}{\partial x} \right\}$$
$$- \frac{\varepsilon \varkappa^2 N_1}{4c} \left\{ \mathfrak{H}_y \left[\frac{2\varepsilon}{m} \mathfrak{E}_z - \frac{\partial h_1}{\partial z} - \frac{2}{3} \frac{h_1}{N_1} \frac{\partial N_1}{\partial z} \right] - \mathfrak{H}_z \left[\frac{2\varepsilon}{m} \mathfrak{E}_y + \frac{\partial h_1}{\partial y} - \frac{2}{3} \frac{h_1}{N_1} \frac{\partial N_1}{\partial y} \right] \right\}. \tag{21}$$

Man sieht also, daß wenn $\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_y = \mathfrak{H}_z = 0$, die dritte Näherung keine Korrektionsglieder für h und N ergibt. Substituiert man diese i_x und S_x und die entsprechenden Werte von i_y, i_z, S_y, S_z, in Gl. (16) und (17), so erhält man zwei partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung für h_2 und N_2 als Funktionen von x, y, z. Dabei sind für h_1 und N_1 die Lösungen der vorhergehenden Näherung einzusetzen.

Wir wollen jetzt zur physikalischen Diskussion übergehen und betrachten zunächst den Fall, daß kein äußeres magnetisches Feld herrsche, daß also $\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_y = \mathfrak{H}_z = 0$, daß ferner $\frac{\partial h}{\partial x} = 0$ und $\frac{\partial N}{\partial x} = 0$. Dann erhält man aus Gl. (20) das Ohmsche Gesetz, welches besagt, daß Stromdichte und elektromotorische Kraft für ein und dasselbe Material bei einer bestimmten Temperatur proportional sind. Der Proportionalitätsfaktor ist die elektrische Leitfähigkeit (σ); ihr reziproker Wert der Widerstand (ω) des Metalls.

$$\frac{1}{\sigma} = \omega = \frac{m\sqrt{n}}{\varepsilon^2 \cdot 3} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{h^{\frac{1}{2}}}{N . \varkappa}. \tag{22}$$

Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur und von der Metallart, besonders von Metalllegierungen ist eine viel umstrittene Frage und die experimentellen Ergebnisse sind bis jetzt so widersprechend, daß man noch keine endgültigen Folgerungen daraus ziehen kann.

Zunächst liegt es nahe, den aus der Theorie erhaltenen numerischen Wert für ω mit experimentellen Werten zu vergleichen. Hierzu müßte man aber die einzelnen numerischen Werte der in ω vorkommenden physikalischen Größen erkennen. Während man nun das Verhältnis $\frac{\varepsilon}{m}$ und ε selbst als annähernd bekannt an-

nehmen kann, sind die übrigen Größen weniger sicher zu bestimmen. Den elementaren Theorien gegenüber hat man zwar den Vorteil, $\varkappa = \frac{1}{\pi . N^* \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{1}\right)^2}$ numerisch berechnen zu können. Vernachlässigt man nämlich den Radius eines Elektrons σ gegen den eines Moleküls σ^*, so kann man aus den bekannten Zahlen von N^* und σ^* $\varkappa$ bestimmen. Trotzdem bleiben noch zwei Größen unbestimmt. Die Elektronenzahl, welche wie es scheint von der Temperatur abhängt und die Beziehung zwischen dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate und der Temperatur. Schon Drude hat die Annahme gemacht, daß die mittlere kinetische Energie eines Elektrons proportional der absoluten Temperatur sei, daß also die Temperatur in einem Metalle genau so von der mittleren kinetischen Energie der Elektronen abhängen soll wie die Temperatur eines Gases von der mittleren kinetischen Energie eines Moleküls. Infolgedessen setzt er den Proportionalitätsfaktor gleich der Gaskonstanten α. — Tut man dies, so wird der Widerstand proportional $\sqrt{T}$. Das würde heißen, daß der Widerstand beim absoluten Nullpunkt Null wäre. Hier aber treten große Schwierigkeiten in der Erklärung der Erscheinungen auf. Eine phänomenologisch aufgestellte Gleichung besagt zwar, daß der Widerstand $\omega = \omega_0 (1 + \alpha t) = \omega_0 . \alpha . T$, wobei α dem Ausdehnungskoeffizient von Gasen gleich sein soll, also $\alpha = \frac{1}{273}$ und t in Celsiusgraden gemessen ist. Diese Beziehung soll bei einigen sehr guten Metallleitern in weiten Grenzen stimmen und so würde tatsächlich am absoluten Nullpunkt der Widerstand Null. Dem widersprechen aber insbesondere die Versuche von Königsberger[1]), welche ergaben, daß der Widerstand bei einer für jedes Metall oder jede Metalllegierung charakteristischen Temperatur ein Minimum besitzt, und bei noch tieferen Temperaturen sehr stark gegen unendlich wächst. Königsberger versucht dies durch seine Dissoziationstheorie zu erklären, indem er annimmt, daß bei hohen Temperaturen die Zahl der aus den Metallatomen dissoziierten Elektronen groß ist, bei tiefen Temperaturen immer kleiner wird und schließlich beim absoluten Nullpunkte zu Null und so der elektrische Widerstand unendlich groß wird. Dazwischen liegt für denselben ein Minimum. Diese Auffassung scheint aber durch die neuesten Versuche von Kammerling-

---

1) Vgl. Königsberger Ann. d. Phys. Bd. 32.

Onnes und Clay[1]) widerlegt zu werden. Es wurden von ihm Widerstandsmessungen von ganz reinem Quecksilber und Platin bis zu sehr tiefen Temperaturen gemacht und es ergab sich, daß der Widerstand beim Schmelzpunkt vom Helium, also bei 4,2^0 absoluten Temperatur unter jede meßbare Größe herabsinkt. An anderer Stelle[2]) ist auch darauf aufmerksam gemacht worden, daß man bei der Auffassung der Wärme als kinetische Energie der Elektronen und bei der oben genannten Definition der Temperatur in Widerspruch gerät mit den Nernstschen Messungen über spezifische Wärme; denn entweder kommt den Metallmolekülen die ganze innere Energie zu, wie dies in den Theorien von Debey[3]) und Born-Kármán[4]) berechnet worden ist. In diesem Falle stimmen die theoretisch berechneten Werte der spezifischen Wärme gut mit den Experimenten überein, es bliebe also keine Energie für die Elektronen übrig und die Definition der Temperatur als mittlere kinetische Energie eines Elektrons hätte keinen Sinn. Oder es käme im Gegensatz zu den Theorien von Debey und Born-Kármán ein großer Teil der inneren Energie den Elektronen zu. Dann wäre es aber unerklärlich, daß die spezifische Wärme mit sinkender Temperatur gegen Null geht, daß also beim absoluten Nullpunkt die Elektronen alle ruhen und trotzdem die elektrische Leitfähigkeit unendlich groß wird. Berücksichtigt man nun die eben genannten physikalischen Erscheinungen, so ist man geneigt, die Annahme $\frac{m}{2} h = \alpha . T$ fallen zu lassen. Die Elektronen sind überhaupt nicht bestimmend für die Temperatur des Metalles, sie werden von den schwingenden Molekülen bei der Vorwärtsbewegung auf ihrer Bahn beeinflußt und zwar bei hohen Temperaturen, wo die Frequenzen der Moleküle groß sind, werden die Elektronen stark gehemmt, bei tiefen Temperaturen dagegen, wenn die Moleküle fast ruhen, können sie fast unbehindert zwischen diesen hindurch und so wird der Widerstand sehr klein. Dieser Auffassung sucht Kammerling-Onnes[5]) dadurch gerecht zu werden, daß er die mittlere freie Weglänge der Elektronen abhängig macht von der Schwingungszahl des jeweiligen Metalles. Er benützt die Rieckesche Formel für die Leitfähigkeit

---

1) Communication from the Physical Laboratory of the University of Leiden. No. 124.

2) Stark, Jahrb. d. Elektronik 1912. W. Wien, Bericht, Berliner Akademie.

3) Debey, Annalen der Physik Bd. 37.

4) Born-Kármán, Physik. Zeitschr.

5) Kammerling-Onnes, Com. of Lab. Leiden No. 119.

$$\sigma = C \cdot \frac{N.L}{\alpha.T};$$

hierin ist C eine Konstante, N die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit, L die mittlere freie Weglänge der Elektronen und αT die mittlere kinetische Energie eines Elektrons, T die absolute Temperatur. Im Gegensatz zur Lorentzschen und auch zu unserer Theorie ist hier die mittlere freie Weglänge L noch unbestimmt und Riecke[1]) kommt durch qualitative Überlegungen zum Schluß, daß L proportional $\frac{1}{\sqrt{T}}$; Kammerling-Onnes ersetzt nun diese Annahme durch eine andere, indem er L proportional $\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_T}}$ setzt, wobei ε_T die Plancksche Formel für die Energie eines Resonators von der Schwingungszahl ν ist, also $\varepsilon_T = \frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}$. So erhält er für den Quotienten des Widerstandes ω_T bei einer Temperatur T und des Widerstandes ω_0 bei Null Grad Celsius

$$\frac{\omega_T}{\omega_0} = \sqrt{\frac{T\varepsilon_T}{273.\varepsilon_{T_0}}} = \frac{T - \frac{\beta\nu}{4}}{273 - \frac{\beta\nu}{4}}.$$

Darin setzt er für $\beta\nu$ die halben Werte derjenigen Zahlen ein, welche Einstein[2]) aus den elastischen Konstanten des Metalles berechnet hat. So findet Einstein für Silber $\beta\nu = 200$ und Kammerling-Onnes setzt $\beta\nu = 100$ ein. Doch er gibt nicht an, womit er diese scheinbare Willkür begründet. Die so gefundenen Werte von $\frac{\omega_T}{\omega_0}$ stimmen nicht schlecht mit den Experimenten überein.

Man kann nun versuchen, auch auf unsere Formel für der Widerstand

$$\omega = \frac{m\sqrt{\pi}}{\varepsilon^2.3} \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{h^{\frac{1}{2}}}{N.\varkappa}$$

eine ähnliche Betrachtung anzuwenden. Berücksichtigt man nämlich, daß die Masse der Moleküle sehr groß im Vergleiche zu der der Elektronen ist (die Masse eines Elektrons ist ungefähr 2000 mal

1) Riecke, Physik. Zeitschr. 1909.

2) Einstein, Annalen der Physik, Bd. 34.

kleiner als die eines Wasserstoffatomes, also 10000 mal kleiner wie die eines Kupfer- oder Eisenatomes), ferner, daß die Amplitude der Molekülschwingungen sehr klein ist im Vergleich zum Durchmesser des Moleküls, so kann man annehmen, daß die oben aufgestellten Formeln für den Zusammenstoß einer beweglichen mit einer ruhenden Kugel noch Gültigkeit besitzen. Trotzdem aber wird, da die Moleküle nicht vollkommen ruhen, im Verlaufe einer gewissen Zeit durch die häufigen Zusammenstöße ein Energieaustausch zwischen den Molekülen und den Elektronen stattfinden, sodaß man wenigstens für den stationären Zustand annehmen kann, daß die mittlere kinetische Energie eines Elektrons gleich ist der Energie eines schwingenden Moleküles. Wir wissen nun, daß die Energie einer Eigenschwingung mit der Frequenz ν nach der Planckschen Formel gleich $\dfrac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$ ist. Machen wir nun die Annahme, daß die Frequenzen sich bei ν_{max} so häufen, daß man für eine grobe Überschlagsrechnung allen Molekülen nur die Frequenz ν_{max} zuschreiben kann, so ist

$$\frac{m}{2}h = 3R \cdot \frac{h\nu_{max}}{e^{\frac{\beta\nu_{max}}{T}}-1}.$$

Bildet man jetzt den Quotienten von $\dfrac{\omega_T}{\omega_0}$, so erhält man

$$\frac{\omega_T}{\omega_0} = \sqrt{\frac{e^{\frac{\beta\nu_{max}}{T}}-1}{e^{\frac{\beta\nu_{max}}{T_0}}-1}}.$$

T	Metall	$\frac{\omega_T}{\omega_0}$	$\frac{\omega_T}{\omega_0}$ nach Kammerling-Onnes	$\frac{\omega_T}{\omega_0}$ beob.
77.93	Silber	0.29	0.220	0.197
77.9	Gold	0.332	0.225	0.219
13.9	Silber	0.0165	0.004	0.007
13.9	Platin	0.0162	0.003	0.010

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, stimmen unsere Werte

noch weniger gut mit den Experimenten überein wie die von Kammerling-Onnes. Doch ist man bei der Wahl der Zahlenwerte nicht so willkürlich vorgegangen. Auf jeden Fall sind die Resultate nicht sehr befriedigend, der Widerspruch liegt hier schon unmittelbar in der Formel (22), nämlich darin, daß der Widerstand gerade dann Null wird, wenn $h = 0$, d. h. wenn die Elektronen alle ruhen.

Soviele Schwierigkeiten nun auch hier auftreten, so behält die Elektronentheorie doch eine gewisse Bedeutung, denn es lassen sich eine Reihe von Erscheinungen zum Teil wenigstens qualitativ erklären. Das wichtigste Gesetz, das man aus derselben ableiten kann, ist das Wiedemann-Franzsche Gesetz. Hält man daran fest, daß die mittlere kinetische Energie eines Elektrons gleich αT ist, so findet man, wie schon H. A. Lorentz[1]) gezeigt hat

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{8}{9}\left(\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)^2 \cdot T$$

d. h. der Quotient aus Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit ist unabhängig vom Metall und proportional der absoluten Temperatur. Auch auf die Erklärung der thermo-elektrischen Erscheinungen hat schon H. A. Lorentz aufmerksam gemacht und es sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt; wenn z. B. in einem Stabe in der x-Richtung ein Temperaturgefälle herrscht, aber kein elektrischer Strom fließt, so tritt eine elektromotorische Kraft in der x-Richtung auf, wie aus Gl. (18) für $\frac{\partial N}{\partial x} = 0$ zu entnehmen ist.

$$\mathfrak{E}_x = \frac{m}{6\varepsilon} \cdot \frac{\partial h}{\partial x}.$$

Umgekehrt, wenn $\frac{\partial h}{\partial x} = 0$, so ergibt sich

$$\mathfrak{E}_x(x_2 - x_1) = \frac{mh}{3\varepsilon} \log N,$$

d. h. die Spannungsdifferenz ist proportional dem Logarithmus der Elektronenzahl[2]).

Der Lorentzschen Theorie gegenüber hat man aber nun hier den Vorteil, die Joulsche Wärme und Thomsonsche Wärme leicht deuten zu können, denn aus Gl. (17) div $S = i\mathfrak{E}$ erhalten wir für

1) H. A. Lorentz, Ac. Neerl. Amsterdam.
2) Vgl. Bädecker, Physik. Zeitschr. 1912.

$\frac{\partial N}{\partial x} = 0$ unmittelbar

$$Q = \frac{\partial S}{\partial x} = \sigma \mathfrak{E}_x^2 - \frac{m}{6\varepsilon} \cdot \sigma \mathfrak{E}_x \cdot \frac{\partial h}{\partial x},$$

$$Q = i_x^2 . w - \frac{1}{3} \frac{\alpha}{\varepsilon} i_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{23}$$

Dabei ist Q die pro Längeneinheit durch die Querschnittseinheit transportierte Wärmemenge. Den ersten Term der rechten Seite kann man als Joulsche Wärme interpretieren. Er ist quadratisch im Strom, kehrt also sein Vorzeichen bei Stromumkehr nicht um. Den zweiten Term kann man deuten als die Wärme des sog. Thomson-Effektes; er ist linear im Strom, kehrt infolgedessen sein Vorzeichen bei Stromumkehr um, wie dies Experimente auch ergeben. Doch kann uns Gl. (23) nur ein qualitatives Bild von den Vorgängen geben, denn die Größenordnung des Koeffizienten von $i_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$, den Thomson die spezifische Wärme der Elektrizität bezeichnet, stimmt mit den Experimenten nicht überein. Auch haben dieselben ergeben, daß dieser Koeffizient eine vom Metall abhängige Konstante ist, während er hier nur von der universellen Gaskonstante α und der Ladung ε eines Elektrons abhängt.

Zur Bestimmung der Hallkonstanten wollen wir Gl. (20) folgendermaßen vereinfachen. Wir nehmen an, daß $\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\partial N}{\partial x} = 0$, daß ein elektrischer Strom nur in der x-Richtung fließt und außerdem, daß ein äußeres Magnetfeld herrsche, dessen Kraftlinien parallel der z-Richtung gerichtet sind, infolgedessen $\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_y = 0$. Dann erhält man für den Strom in der x-Richtung

$$i_x = \sigma \mathfrak{E}_x + \frac{\varepsilon^3 \varkappa^2 N}{c m^2 h} \mathfrak{E}_y \mathfrak{H}_z. \tag{24}$$

Für den Strom in der y-Richtung würde man erhalten

$$i_y = \sigma \mathfrak{E}_y - \frac{\varepsilon^3 \varkappa^2 N}{c m^2 h} \mathfrak{E}_x \mathfrak{H}_z. \tag{25}$$

Wenn nun $i_y = 0$, also kein Strom in der Querrichtung der Platte fließt, so ist

$$\mathfrak{E}_y = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\varepsilon^3 \varkappa^2 N}{c m^2 h} \mathfrak{E}_x \cdot \mathfrak{H}_z = P i_x \mathfrak{H}_z, \tag{26}$$

wobei

$$P = \frac{1}{\sigma^2} \cdot \frac{\varepsilon^3 \varkappa^2 N}{c m^2 h} \tag{27}$$

die sog. Hallkonstante bedeutet. Dieses Gesetz ist experimentell in ziemlich weiten Grenzen bestätigt worden. Freilich gelingt es nicht, den Proportionalitätsfaktor selbst numerisch zu berechnen, da man die Elektronenzahlen nicht kennt; immerhin kann man eine Abschätzung machen, indem man den Quotienten aus Hallkonstante und elektrischer Leitfähigkeit bildet.

$$\frac{P}{\sigma} = \frac{1}{\sigma^2} \cdot \frac{\varepsilon}{m} \frac{\varkappa}{c} \frac{1}{h^{\frac{1}{2}}} \sqrt{\pi} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

oder da

$$\varkappa = \frac{1}{\pi \delta^{*2} N^*},$$

$$\delta^{*2} N^* = \frac{1}{P\sigma} \cdot \frac{\varepsilon}{cm} \cdot 2\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{h}}.$$

Setzt man in diese Gleichung für σ und P die experimentell gefundenen Werte ein, ebenso für N^* die auf anderem Wege bekannte Zahl, so erhält man für δ^*, d. i. für den Radius von Metallmoleküle einen Wert, der in der Größenordnung mit den bekannten Zahlen übereinstimmt. Es sollen hier nur als Beispiel einige angegeben werden.

	Silber	Eisen	Antimon
P	0.00084	0.01	0.19
δ	$0.16 . 10^{-8}$	$0.23 . 10^{-8}$	$0.11 . 10^{-8}$

Die Abhängigkeit der Hallkonstante von der Temperatur wird durch die Formel (27) qualitativ wiedergegeben. Die Konstante wächst mit sinkender Temperatur[1]).

Freilich ist man weit davon entfernt auf diese Weise den Halleffekt vollkommen erklären zu können. Vor allem kann das doppelte Vorzeichen von P nicht durch Formel (27) wiedergegeben werden[2]). Außerdem aber auch noch viele andere Anomalien nicht; vor allem bei Wismut.

So darf es auch nicht Wunder nehmen, wenn die Abhängigkeit des Widerstandes vom Magnetfeld nicht für alle Metalle richtig wiedergegeben wird. Substituiert man $\mathfrak{E}_y$ aus Gl. (26) in Gl. (24) so erhält man

1) Vgl. Kammerling-Onnes, Com. of Lab. Leiden. No. 129.

2) Dies hat auch schon Gans, Ann. d. Phys., Bd. 20, festgestellt.

$$i_x = \mathfrak{E}_x\left(\sigma + \left(\frac{P}{\sigma}\right)^2 \mathfrak{H}_z^2\right.$$

und für den Widerstand

$$\omega = \frac{1}{\sigma + \left(\frac{P}{\sigma}\right)^2 \mathfrak{H}_z^2}$$

d. h. mit wachsendem Magnetfeld nimmt der Widerstand in der zum Magnetfeld senkrechten Richtung ab. Der Koeffizient von $\mathfrak{H}_z^2$ ist im C. G. S.-System gemessen von der Größenordnung 10^4, sodaß der Einfluß des Magnetfeldes schon bei kleinen Werten desselben beobachtbar sein muß. Dies ist auch der Fall, aber die Experimente haben ergeben, daß nur bei einigen Metallen wie z. B. Eisen und Nickel der Widerstand abnimmt; bei anderen wächst derselbe mit wachsendem Magnetfeld, ja sogar an Nickel hat Blake[1]) beobachtet, daß der Widerstand zwar in einem großen Temperaturintervall bei wachsendem Magnetfeld abnimmt, aber bei sehr tiefen Temperaturen (ungefähr -190^0 C.) mit wachsendem Magnetfeld wieder zunimmt.

Es ist schon von verschiedenen Seiten ausführlich dargelegt worden, daß die Elektronentheorie mit diesen einfachen Grundannahmen den Tatsachen nicht gerecht werden kann. Man müßte noch weitere Annahmen über molekulare Magnetfelder hinzunehmen. Ich will daher dieselbe verlassen und zu einer anderen Gruppe von Erscheinungen übergehen, auf welche die Fundamentalgleichung anwendbar ist, nämlich auf das Strömen von Gasen durch ein poröses Medium. Die folgenden Resultate sind bereits in einer gemeinsamen Mitteilung mit Herrn Dr. Born und Th. v. Kármán publiziert worden.

III. Kapitel.

Molekularströmung und Temperatursprung.

Wir nehmen jetzt an, die ruhenden Kugeln seien die Moleküle oder Molekülkomplexe eines porösen Mediums, die beweglichen seien Gasmoleküle; es sollen aber im Gegensatz zum vorigen Kapitel keine äußeren Kräfte wirken. Dann erhält man aus Formel (18) Kap. II für die Geschwindigkeit des durch den porösen Körper

1) Dies hat auch schon Gans, Ann. d. Phys. Bd. 20, festgestellt.

strömenden Gases in der x-Richtung, indem wir $\mathfrak{E}_x = 0$ setzen:

$$u = -\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \varkappa h^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{1}{2\,h} \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial x} \right\} \tag{1}$$

und für den Wärmestrom:

$$Q_x = -N \cdot m \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \varkappa \cdot h^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{3}{2h} \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial x} \right\}. \tag{2}$$

Durch geeignete Spezialisierung können wir nun aus (1) und (2) die Gesetze der molekularen Strömung und Wärmeleitung ableiten.

a) Ruhendes Gesetz mit Temperaturgefälle in der x-Richtung.

Die Bedingung $u = 0$ gibt:

$$\frac{1}{2} \frac{d \log h}{dx} + \frac{d \log N}{dx} = 0,$$

d. h. $N . \sqrt{h} = \text{const.}$

Wir setzen nun für die Dichte des Gases $\varrho = N . m$, für die Temperatur

$$T = \frac{m}{3k} \cdot h = \frac{M}{3\,R} \cdot h,$$

wobei k die Plancksche universelle Konstante, R die gewöhnliche Gaskonstante, M das Molekulargewicht bedeutet, für den Druck $p = \frac{1}{3} \varrho . h$. Alsdann erhalten wir

$$\varrho \sqrt{T} = \text{const.}$$

Wenn an zwei Stellen mit der Temperatur T_1 und T_2 die Dichten ϱ_1 und ϱ_2 bezw. die Drucke p_1 und p_2 herrschen, so erhält man als G l e i c h g e w i c h t s b e d i n g u n g:

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad \text{oder} \quad \frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \tag{3}$$

Für den molekularen Wärmestrom liefert Gleichung (2)

$$Q_x = -\varrho \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \varkappa . h^{\frac{1}{2}} \frac{\partial h}{\partial x} = -\varrho \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{5}{2}} \cdot \frac{\varkappa}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3\,k}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot T^{\frac{1}{2}} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Führen wir den Druck ein, so ergibt sich für die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit transportierte Wärmemenge

$$Q = -\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2\,k}{m\pi}} \cdot \varkappa \cdot \frac{p}{\sqrt{T}} \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{4}$$

Der analoge Fall des adiabtischen Vorganges, d. i. $Q = 0$, hat kein besonderes Interesse.

b) Strömung bei konstanter Temperatur.

Für die Geschwindigkeit erhalten wir aus (1)

$$u = -\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \varkappa h^{\frac{1}{2}} \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial x}.$$

Mit Einführung des Druckgefälles und der Temperatur erhält man für die pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit strömende Gasmenge

$$G = \varrho u = -\frac{4}{3}\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \cdot \varkappa \cdot \sqrt{\frac{\varrho}{p}} \frac{\partial p}{\partial x}. \tag{5}$$

Vergleich mit den Knudsenschen Formeln.

Unsere Formeln lassen sich unmittelbar auf Transpiration und Wärmetransport eines Gases durch einen porösen Körper anwenden. Knudsen macht auch selbst auf die Analogie mit der Elektronentheorie in Metallen aufmerksam [1]. Die Formeln sind offenbar nur stichhaltig, wenn die linearen Abmessungen der Poren klein sind gegen die mittlere freie Weglänge. Ist dies nicht mehr streng der Fall, so erhält man Korrektionen durch Heranziehung des quadratischen Integrales in der numerischen Integralgleichung. Dies läuft darauf hinaus, daß die Verteilungsfunktion lediglich durch die Zusammenstöße mit den festen Partikeln bestimmt wird und die Anzahl der gegenseitigen Zusammenstöße auf Grund dieser berechnet wird. Von nicht minder physikalischem Interesse ist aber auch der entgegengesetzte Grenzfall. Sind die Abstände der festen Kugeln gegen die mittlere Weglänge der Gasmoleküle groß, so hat man unmittelbar den Fall eines sich gleichmäßig bewegenden Kugelschwarms, der von Smoluchowski berechnet wurde. (Millikans Versuch über fallende Öltropfen.)

Was die Knudsenschen Beobachtungen in Kapillaren anbelangt, so ist unsere Gleichgewichtsbedingung (3) identisch mit der von Knudsen aufgestellten. Um dagegen die Durchflußmenge Gl. (5) zu erhalten, muß man über $\varkappa$ verfügen. In der unmittelbaren Aufstellung der Theorie bedeutet $\varkappa$ etwa den mittleren Weg, den ein Gasmolekül ohne Zusammenstoß mit einer festen Kugel zurücklegen kann. Es zeigt sich nun, daß die Formel (5) mit der von

1) Vgl. Knudsen, Annalen der Physik, Bd. 31 S. 633.

Knudsen und Smoluchowski für eine kreisförmige Kapillare identisch ist, falls man $\varkappa$ gleich dem Durchmesser des Kreisquerschnittes setzt. Diese Größe spielt hier offenbar die Rolle der mittleren Weglänge, die ein Gasmolekül ohne Zusammenstoß mit der Wand zurücklegen kann. Die Strömung in weiteren Kapillaren oder bei mäßiger Verdünnung kann man nun ebenfalls von zwei Grenzfällen aus annähern. Die eine Korrektion erhalten wir dadurch, daß wir die Verteilungsfunktion der molekularen Strömung durch Berücksichtigung der Zusammenstöße untereinander korrigieren. Die Annäherung von der anderen Seite gewinnen wir dadurch, daß wir für das Innere der Kapillare die für die gewöhnliche Gastheorie gelieferte Annäherung annehmen und die Grenzbedingung zwischen Wand und Gas aufstellen.

Bezüglich der molekularen Wärmeleitung liefert die Formel (4) die Wärmemenge, die ein Gas in einem porösen Medium transportiert. Haben zwei Stellen in der Entfernung δ die Temperatur T_1 und T_2, so ist die in der Zeit- und Flächeneinheit transportierte Wärmemenge für den Wärmeübergang zwischen zwei parallelen Platten:

$$Q = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2k}{m\pi}} \cdot \frac{\varkappa}{\delta} \frac{p}{\sqrt{T}} (T_1 - T_2). \tag{6}$$

Die Formel wird identisch mit der Knudsenschen, falls $\varkappa = 15/32$ gesetzt wird. Diese Frage läßt sich offenbar in dieser Weise nur qualitativ erledigen. Wir werden versuchen, das Problem der Wärmeleitung zwischen parallelen Platten von der anderen Seite anzunähern, indem wir durch Berücksichtigung der Grenzbedingung den Temperatursprung an den Platten berechnen.

Temperatursprung zwischen Gas und fester Wand.

Die in dem vorangegangenen Paragraphen entwickelte Theorie des porösen Körpers wollen wir auf die Grenzbedingung zwischen Gas und fester Wand anwenden. Es dient dazu die Hypothese (Adsorptionshypothese), daß das Gas ein wenig in den Körper eindringt, als wenn dieser ein poröses Medium wäre. Alsdann können wir im Innern des porösen Mediums die oben berechnete Verteilungsfunktion und die Strömungsgleichungen ansetzen. Im freien Gase dagegen gilt in einiger Entfernung von der Wand die Verteilungsfunktion, die von der gewöhnlichen kinetischen Gastheorie mit Berücksichtigung der Wärmeleitung und Reibung entnommen wird. Zwischen beiden Bereichen wird in Wirklichkeit

ein stetiger Übergang vorhanden sein. Bei mäßiger Verdünnung des Gases wird es aber offenbar zulässig sein, den stetigen Übergang durch eine sprunghafte Änderung zu ersetzen (wie es bei vielen anderen physikalischen Problemen geschieht), falls man nur die Stationarität der Normalkomponenten des Wärme- und Massenstromes postuliert. Für den Fall der Wärmeleitung im ruhenden Gas machen wir also folgenden Ansatz: Die Wand sei parallel zur yz-Ebene, das Gas ruhe und es sei nur ein Temperaturgefälle in der x-Richtung vorhanden. Die Verteilungsfunktion im freien Gasraum F' unterscheidet sich dann etwas von der Maxwellschen durch ein Glied, welches das Temperaturgefälle enthält; sie lautet für ein Gas mit n inneren Freiheitsgraden

$$(7)\quad F' = A' e^{-B'\left\{\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right\}}\left\{\cdot\frac{1}{\varkappa'} + \Phi(\xi,\eta,\zeta,p_1\dots p_n)\frac{1}{\sqrt{h'}}\frac{\partial h}{\partial x}\right\}$$

wobei $p_1 \dots p_n$ die inneren Impulskomponenten, U ihre kinetische Energie, $\varkappa' = \dfrac{1}{\pi N'\left(\frac{\sigma'}{2}\right)^2}$ die mittlere freie Weglänge, h' das mittlere Quadrat der Translationsgeschwindigkeit und Φ eine Funktion der Geschwindigkeiten und inneren Impulse bedeuten. Φ ist durch eine der Gleichung (16) Kap. I analoge Integralgleichung bestimmt und ist eine in ξ ungerade Funktion. Setzt man

$$U = \alpha_1 p_1^2 + \alpha_2 p_2^2 + \cdots \alpha_n p_n^2,$$

so hängen A' und B' mit der Molekülzahl N' und dem Geschwindigkeitsquadrat h' bezw. der Temperatur T' so zusammen

$$(8)\quad \begin{cases} N' = A' \dfrac{2^{\frac{3}{2}} \cdot \pi^{\frac{n+3}{2}}}{B'^{(n+3)\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{3}{2}} \sqrt{\alpha_2 \cdot \alpha_2 \dots \alpha_n}} \\[2ex] \dfrac{1}{B'} = \dfrac{mh'}{3} = kT'. \end{cases}$$

Infolge der modifizierten Verteilung wird durch den Gasraum eine Wärmemenge transportiert, deren Betrag pro Flächeneinheit und Zeiteinheit durch das Integral

$$(9)\quad \begin{aligned} &\iiint\cdots\int F'\left\{\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right\}\xi\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dp_1\dots dp_n \\ &= -\frac{m}{3k}\lambda\frac{\partial h'}{\partial x} = -\lambda\frac{\partial T'}{\partial x'} \end{aligned}$$

gegeben ist, wobei

$$
(10)\qquad \frac{m}{3k}\lambda = -\frac{A'}{\sqrt{h'}}\int\int\cdots\int e^{-B'\left\{\frac{m}{2}(\xi^n+\eta^1+\zeta^1)+U\right\}} \cdot \Phi\cdot\xi\left\{\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right\}d\xi\ldots dp_n
$$

gesetzt ist, das Integral zu erstrecken ist über den vollen Geschwindigkeitsraum. Dagegen ist es klar, daß in ruhenden Gasen der Mittelwert der Geschwindigkeit verschwindet. Es muß daher das Integral

$$
(11)\qquad \int\cdots\int\int e^{-B'\left\{\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right\}}.\Phi.\xi\, d\xi\, d\eta\ldots dp_n = 0
$$

sein.

Für das Innere der Wand wollen wir annehmen, daß zunächst keine Gasströmung stattfindet, woraus nach (9) folgt, daß

$$
(12)\qquad \frac{1}{2h}\cdot\frac{\partial h}{\partial x}+\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial x} = 0
$$

ist. Weiter soll vorausgesetzt werden, daß die eigene Wärmeleitung des festen Körpers, die auf anderen Mechanismen beruht (etwa Elektronen), unendlich groß ist gegen die des Gases in den Poren. Dann ist auch $\frac{\partial h}{\partial x} = 0$ zu setzen, woraus nach (12) auch $\frac{\partial N}{\partial x} = 0$ folgt. Demnach ist die Verteilungsfunktion im Inneren der Poren nichts als die Maxwellsche

$$
(13)\qquad F = \frac{A}{\varkappa}e^{-B\left\{\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right\}},
$$

wo $\frac{A}{\varkappa}$ und B ebenso mit N und h zusammenhängen, wie A' und B' mit N' und h'.

Die Grenzbedingungen stellen wir folgendermaßen auf: Die parallel und nahe der Wand gelegene Ebene $x = 0$ sei die Grenze zwischen den beiden Zuständen, die den Verteilungsfunktionen F und F' entsprechen. Will man den Gas- und Wärmestrom durch diese Grenze berechnen, so hat man als Verteilungsfunktion an der Grenze selbst für die von der Wand nach dem Gas passierenden Moleküle die Verteilungsfunktion F, für die in umgekehrter Richtung passierenden Moleküle die Funktion F' zu nehmen. Man erhält in dieser Weise:

$$(14)\quad \begin{cases} u_0 = \int\limits_{\xi<0}\int \ldots \int F\xi\, d\xi\, d\eta \ldots dp_n + \int\limits_{\xi>0} F'\xi\, d\xi\, d\eta \ldots dp_n \\ Q_0 = \int\limits_{\xi<0} F\xi \left\{ \frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) + U \right\} d\xi \ldots dp_n \\ \quad + \int\limits_{\xi>0} F'\xi \left\{ \frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) + U \right\} d\xi \ldots dp_n, \end{cases}$$

wobei die Integrale bezüglich der Variablen ξ nur von $-\infty$ bis 0, bezw. 0 bis $+\infty$ zu erstrecken sind. Rechnet man diese Integrale über den Halbraum aus, so bemerkt man, daß zu der ersten Gleichung wegen (11) die Korrektion der Verteilungsfunktion F' nichts beiträgt. In der zweiten Gleichung liefert sie ein Glied vom Betrag $\frac{1}{2}\frac{m}{3k}\lambda\frac{\partial h'}{\partial x}$, weil Φ eine in ξ ungerade Funktion ist. Man erhält in dieser Weise für $x = 0$

$$(15)\quad \begin{cases} u_0 = \frac{1}{\sqrt{6\pi}}(N\sqrt{h} - N'\sqrt{h'}) \\ Q_0 = m\frac{\frac{n}{2}+2}{2^{\frac{3}{2}}\sqrt{2\pi}} \cdot \left(Nh^{\frac{3}{2}} - N'h'^{\frac{3}{2}} + \frac{m}{6k}\lambda\frac{\partial h'}{\partial x} \right). \end{cases}$$

Im stationären Zustande müssen diese Ausdrücke gleich dem Gas- bezw. Wärmestrom durch einen beliebigen Querschnitt des Gases sein. Nun ist im Inneren des Gases:

$$u_i = 0; \quad Q_i = \frac{m}{3k}\lambda\frac{\partial d'}{\partial x}.$$

Setzt man demgemäß

$$u = u_i; \quad Q = Q_i$$

so erhält man

$$(16)\quad \begin{cases} N\sqrt{h} - N'\sqrt{h'} = 0 \\ m\frac{\frac{n}{2}+2}{3^{\frac{3}{2}}.\sqrt{2\pi}} \cdot \left(Nh^{\frac{3}{2}} - N'h'^{\frac{3}{2}} + \frac{m}{6k}\lambda\frac{\partial h'}{\partial x} \right) = \frac{m}{3k}\lambda \cdot \frac{\partial h'}{\partial x}. \end{cases}$$

Durch Elimination von N ergibt sich

$$m \cdot \frac{\frac{n}{2}+2}{3^{\frac{3}{2}}.\sqrt{2\pi}} N'\sqrt{h'}(h-h') = \frac{m}{6k}\lambda\frac{\partial h'}{\partial x}$$

oder, wenn man Temperatur und Dichte bezw. Druck einführt:

$$T - T' = \gamma \frac{\partial T'}{\partial x}$$

wobei

(18) $$\gamma = \frac{\sqrt{2\pi}}{n+4} \cdot \frac{\lambda M^{\frac{3}{2}}}{R^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\varrho'} \frac{1}{\sqrt{T'}}$$

oder

$$\gamma = \frac{\sqrt{2\pi}}{n+4} \frac{\lambda}{p'} \sqrt{\frac{MT'}{R}}$$

$\left(\frac{R}{M} = \frac{k}{m};\right.$ R die Gaskonstante in Erg, M das Molekulargewicht$\left.\right)$.

Man sieht leicht, daß dieser Ausdruck von γ direkt ein Vielfaches der freien Weglänge des Gases F' ist. Nach der elementaren Theorie der Wärmeleitung drückt sich nämlich der Koeffizient λ durch l (mittlere freie Weglänge des Gases F') folgendermaßen aus:

$$\lambda = \frac{3+n}{6} k \,.\, N' \sqrt{h'} \,.\, l.$$

Setzt man dies ein, so ergibt sich

(19) $$\gamma = \sqrt{\frac{\pi}{6}} \cdot \frac{n+3}{n+4} \cdot l.$$

In der folgenden Tabelle sind die aus (18) berechneten Werte von $\gamma p'$ zusammengestellt, welche Größe für dasselbe Gas und für dieselbe mittlere Temperatur konstant sein sollte und zwar für diejenigen drei Gase, für die Herr Lasareff[1]) vor einiger Zeit durch direkte Messung die Größe des Temperatursprunges bestimmt hat. Da Herr Lasareff die Beobachtungstemperatur angibt, so haben wir abgerundete Werte für die Wärmeleitfähigkeiten (aus Landolt-Börnstein) genommen. Der Druck ist in Atmosphärendruck ausgedrückt:

Gas	λ	$\gamma p'$ ber.	$\gamma p'$ beobachtet (Lasareff)
H	$3{,}5 \,.\, 10^{-4}$	$1{,}68 \,.\, 10^{-5}$	$13{,}0$ bis $14{,}5 \,.\, 10^{-5}$
Luft	$5{,}5 \,.\, 10^{-5}$	$1{,}02 \,.\, 10^{-5}$	$1{,}34$ bis $1{,}96 \,.\, 10^{-5}$
CO_2	$4 \,.\, 10^{-5}$	$0{,}67 \,.\, 10^{-5}$	$0{,}80 \ldots 1{,}22 \,.\, 10^{-5}$

Die Tabelle zeigt, daß bei Luft und Kohlensäure der Temperatur-

1) Vgl. Lasareff, Annal. d. Phys., Bd. 0, S. 0.

sprung der Größenordnung nach durch unsere Formel richtig wiedergegeben wird. Der berechnete Wert ist immer zu klein, bei Wasserstoff ist die Abweichung sehr beträchtlich. Ein Grund für die Abweichung liegt offenbar darin, daß der Übergang in den beiden Zustandsgebieten in Wirklichkeit stetig ist und daß die ideale Grenzfläche nicht genau mit der Endfläche der Wand zusammenfallen braucht. So ist es auch zu verstehen, daß die Abweichungen desto größer ausfallen muß, je größer die mittlere freie Weglänge ist. Bei Wasserstoff wird durch diesen Umstand offenbar die ganze Theorie hinfällig.

Lebenslauf.

Ich, Hans Bolza, wurde am 20. Sept. 1889 zu Zell a./Main geboren, besuchte vom Mai 1896 bis Mai 1899 die dortige Volksschule und trat im Sept. 1899 in das Kgl. Alte Gymnasium (humanistisches) zu Würzburg ein. Vom Herbst 1907 an besuchte ich das Kgl. Neue Gymnasium (humanistisches) zu Würzburg, wo ich auch im Juli 1908 das Abiturientenexamen bestand. Vom Herbst 1908 bis Ostern 1910 studierte ich in Zürich, teils an der Universität teils am Polytechnikum, Sommer 1910 an der Sorbonne in Paris, seit Herbst 1910 in Göttingen. Ich folgte hier den Vorlesungen der Herren Born, Hilbert, Th. von Kármán, Prandtl, Riecke, Runge, Toeplitz, Voigt, Weyl.

